

11-507990

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 6: B44C 1/22, C03C 15/00, 25/06, H01L 21/306, C23F 1/00, 1/02, B08B 3/12, 6/00, 7/00, 7/02		(11) International Publication Number: <b>WO 96/38311</b>
(21) International Application Number: PCT/US96/08436		(43) International Publication Date: 5 December 1996 (05.12.96)
(22) International Filing Date: 3 June 1995 (03.06.96)		
(30) Priority Data: 08/458,136 2 June 1995 (02.06.95) US		
(71) Applicant: THE UNIVERSITY OF TENNESSEE RE- SEARCH CORPORATION (US); 415 Communications Building, Knoxville, TN 37996-0344 (US).		
(72) Inventor: ROTH, John, Reese; 4301 Hiawatha Drive, Knoxville, TN 37919 (US).		
(74) Agent: WEISER, Gerard, J. et al.; Weiser & Associates, P.C., Suite 500, 230 South 15th Street, Philadelphia, PA 19102 (US).		
(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR CLEANING SURFACES WITH A GLOW DISCHARGE PLASMA AT ONE ATMOSPHERE OF PRESSURE		
(57) Abstract  The surface of a workpiece is cleaned by generating a steady-state one atmosphere glow discharge plasma above the surface of the workpiece. The use of one atmosphere, uniform glow discharge plasmas generated by a low frequency RF ion trapping mechanism is preferred. The plasma used to effect surface cleaning may be formed in atmospheric air or other gases at about one atmosphere of pressure, or at pressures below or above one atmosphere.		

57

## FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT:

AM	Armenia	GB	United Kingdom	MW	Malawi
AT	Austria	GE	Georgia	MX	Mexico
AU	Australia	GN	Ghana	NE	Niger
BB	Barbados	GR	Greece	NL	Netherlands
BE	Belgium	HU	Hungary	NO	Norway
BF	Burkina Faso	IE	Ireland	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	IT	Italy	PL	Poland
BJ	Benin	JP	Japan	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Romania
BY	Belarus	KG	Kyrgyzstan	RU	Russian Federation
CA	Canada	KZ	Kazakhstan	SD	Sudan
CF	Central African Republic	LA	Laos	SE	Sweden
CG	Congo	LV	Latvia	SG	Singapore
CH	Switzerland	MC	Monaco	SI	Slovenia
CI	Cote d'Ivoire	MD	Republic of Moldova	SK	Slovakia
CM	Cameroon	MG	Madagascar	SN	Senegal
CN	China	ML	Mali	SZ	Swaziland
CO	Colombia	MN	Mongolia	TD	Chad
CZ	Czech Republic	MR	Mauritania	TG	Togo
DE	Germany			TJ	Tajikistan
DK	Denmark			TT	Trinidad and Tobago
EE	Estonia			UA	Ukraine
ES	Spain			UG	Uganda
FI	Finland			US	United States of America
FR	France			UZ	Uzbekistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

METHOD AND APPARATUS FOR CLEANING SURFACES WITH  
A GLOW DISCHARGE PLASMA AT ONE ATMOSPHERE OF PRESSURE

Background of the Invention

The present invention relates to a method and apparatus for cleaning surfaces, including metals and plastics, to a higher level of cleanliness than is possible with conventional solvents, acid baths, or detergents. More specifically, the present invention is directed to the cleaning of surfaces using the active species from a glow discharge plasma which is capable of operating at one atmosphere of pressure.

It has been found that plasma-cleaned surfaces can provide a substrate for more corrosion-resistant electroplated surfaces, greater adhesion of electroplated layers, greater adhesion of paint to surfaces, stronger adhesive bonding of surfaces, and many other industrial applications in which surface cleanliness is a factor, including the sterilization of surfaces. Operation of the plasma-cleaning process at one atmosphere would eliminate the need for costly vacuum systems and batch processing associated with presently existing low pressure glow discharge and plasma processing used industrially.

In the physical sciences, the term "plasma" describes a partially or fully ionized gas, which is sometimes referred to as a "fourth state of matter".

Industrial plasmas, such as are described herein, are partially ionized and consist of ions, electrons and neutral species. This state of matter can be produced by the action of very high temperatures, or strong direct current (DC) or radio frequency (RF) electric fields.

High energy density, high intensity plasmas are represented by stars, nuclear explosions, plasma torches and electrical arcs. Medium energy density, glow discharge plasmas are produced by free electrons which are energized by an imposed DC or RF electric field, causing collisions with neutral molecules. These collisions with neutral molecules transfer energy to the molecules and to the ions, forming a variety of active species which may include photons (both ultraviolet and visible), excited atoms and molecules, metastables, individual atoms, free radicals, molecular fragments, monomers, electrons and ions. These active species can have energies, or be in excited energy states, of several or even several tens of electron volts (one electron volt approximates 11,600 °K). This is far higher than the chemical binding energy associated, for example, with chemical cleaning processes. These active species can then form a more energetic medium for plasma cleaning (to effectively remove more tightly bound monolayers of dirt and contaminants on surfaces) than can be reached with less energetic chemical cleaning processes. Low power density, low intensity plasmas, such as dark discharges and coronas, have been used at low pressure and

at one atmosphere for the surface treatment of various materials. However, because of their relatively low energy density, corona discharges can alter many surface properties of materials only relatively slowly, if at all.

The use of corona discharges for surface cleaning is, in general, unsatisfactory because of their low power density; and filamentary discharges of moderate average power density, because of their non-uniformity of effect. The use of arcs or plasma torches is also unsatisfactory because their energy densities are sufficiently high to damage many treated materials.

In many applications, glow discharge plasmas have the advantage of providing enough active species to produce important effects, but are not of sufficiently high intensity to damage the surface being treated. However, it is important to note that glow discharge plasmas have heretofore typically been successfully generated in low pressure or partial vacuum environments (e.g., below 10 torr). This usually necessitates a batch processing of treated materials, and the use of vacuum systems, which are expensive to buy and maintain.

An essential feature of the present invention is to be able to plasma-clean surfaces at one atmosphere. Preferably, this is accomplished using a uniform glow discharge plasma capable of operating at one atmosphere, and at moderate plasma power densities which will provide an adequate intensity of active species without damaging the surface to be treated. The generation of low, moderate and high power density plasmas at one atmosphere is generally

known. Such plasmas may be generated, for example, using the one atmosphere uniform glow discharge plasma reactors described in U.S. Patents No. 5,387,842, 5,403,453 and 5,414,324, as well as U.S. patent applications Serial No. 08/069,739 (filed May 28, 1993) and 08/254,264 (filed June 6, 1994), the subject matter of each of which is fully incorporated herein by reference.

#### Summary of the Invention

It is therefore the primary object of the present invention to provide a method and apparatus for the plasma cleaning of surfaces such as metals, plastics, paper and other materials with a uniform glow discharge plasma at various pressures, including one atmosphere.

It is also an object of the present invention to provide plasma-cleaned surfaces which reach a higher state of cleanliness, as measured by a standard water drop and contact angle test, than is possible with conventional cleaning processes involving solvents, detergents, acid baths, agitation or abrasion.

It is also an object of the present invention to provide plasma-cleaned surfaces showing greatly improved adhesion of paints, adhesive agents, films, electroplated coatings, and the like.

It is also an object of the present invention to provide plasma-cleaned surfaces for purposes of sterilization, and for applications such as

microelectronics.

In accordance with the present invention, a steady-state one atmosphere glow discharge plasma is generated above the surface of the workpiece to be cleaned. The use of one atmosphere, uniform glow discharge plasmas generated by microwave, RF, or low frequency RF ion trapping mechanisms is preferred. The plasma used to effect surface cleaning may be formed in atmospheric air or other gases at about one atmosphere of pressure, or at pressures below or above one atmosphere. The plasma may be formed by the previously described low frequency, ion trapping mechanism, by other RF or microwave generated glow discharge plasmas such as those described by Vidmar, R.J., Plasma Cloaking: Air Chemistry, Broadband Absorption, and Plasma Generation, Final Report, SRI Project 8656 (Menlo Park, CA: SRI International) (1991); Mitsuoka, Y., et al., "Development of a New Microwave Plasma Torch and its Application to Diamond Synthesis", Rev. Sci. Instrum., 60 249-252 (1989) and MacDonald, A.D., Microwave Breakdown in Gases (New York: John Wiley), LCCN 66-22841 (1966), or even by corona discharges (although the low power densities of corona discharges would tend to require relatively long exposure times).

For surfaces which are electrical conductors, the workpiece to be cleaned may either be one of the RF electrode plates of the plasma reactor, or inserted between the electrode plates of the plasma reactor. The workpiece may be either floating or biased with respect to the plasma

potential. For surfaces which are electrical insulators, the workpiece to be cleaned may be exposed to the active species of the plasma by insertion in a plasma generated between two parallel plates.

If the workpiece has a complicated, three-dimensional configuration (e.g., an automobile bumper), the necessary plasma may be generated by using the workpiece (if electrically conducting) as one electrode, and a mould-like image of the workpiece as the corresponding (second) electrode. An alternative arrangement useful for both insulating and electrically conducting three-dimensional workpieces is to face the surface to be treated with a mould-like image having a surface with strip electrodes which can be used to generate a plasma (e.g., using the previously mentioned, low frequency ion trapping mechanism). In this latter embodiment, a steady-state uniform one atmosphere glow discharge plasma is generated on and above the surface of the conforming mould, providing plasma immersion and active species for the facing workpiece. The conforming mould can be an insulator with parallel strip electrodes over the surface, or an electrical conductor supporting strip electrodes which are insulated from the mould-image and which are spaced from and generally parallel to each other.

The mould-image and the strip electrodes, or if the mould-image is an insulator, the alternating strip electrodes, are connected to opposite poles of a radio frequency (RF) power source. To generate the necessary

plasma, one or more of the strip electrodes connected to one terminal of the RF power source are energized relative to one or more adjacent strip electrodes, or relative to the conducting mold-image, connected to the other RF terminal. The RF power is of high enough voltage to generate the glow discharge above the surface of the mold-image. A local electric field in the vicinity of the strip electrodes of about 10 kilovolts per centimeter is suitable for plasma generation in atmospheric air.

The RF power is of relatively low frequency for the ion trapping uniform glow discharge mechanism. The frequency should be sufficiently high that the ions generated along the electric field lines in the plasma between the electrodes do not have time to impact either electrode during a half cycle of oscillation along the electric field lines. However, the frequency should be sufficiently low so that the electrons of the plasma are not also trapped in the plasma, but have time to impact the surface of the electrodes or the mold-image during a half cycle of oscillation. A frequency from about 100 Hz to about 30 kHz will normally be suitable, depending on electric field, geometry, and other factors. By this mechanism, the positive ion content of the plasma builds up, while the electrons flow to the electrodes or accumulate on the surface of the mold-image. This acts to allow a steady state uniform glow discharge plasma to form, rather than the filamentary discharge which is normally associated with the trapping of both ions and electrons.

Without wishing to be bound by such explanation, the following is the most probable physical process by which the active species actually clean the surfaces to which they are exposed when employing the previously described

techniques for producing a uniform glow discharge plasma at one atmosphere, in order to obtain the plasma-generated active species for effecting such plasma cleaning.

At one atmosphere, the surface of the material is covered by up to several hundred monolayers of adsorbed contaminants. These monolayers might consist of atmospheric or other gases from the environment to which the workpiece is exposed, particularly in the outer layers, and/or hydrocarbon machining oils or plasticizers, particularly in the lowermost monolayers, adjacent to the workpiece. The outermost monolayers are very loosely bound to the workpiece and ordinary (room temperature) thermal energies of approximately 0.025 electron volts are generally adequate to dislodge them. However, as the surface of the workpiece is approached, the binding energy of the adsorbed monolayers increases, reaching values approaching that of the work function of the workpiece (e.g., a magnitude of 4.5 electron volts for many materials).

This gradation in the binding energy of the adsorbed monolayers makes it relatively easy to remove the outermost monolayers by detergents, solvents, acid baths, or other chemical means. However, such chemical means are not sufficiently energetic to remove the last few, and most tightly bound monolayers. These remaining monolayers are

often machining oils, in the case of metals, and plasticizers, in the case of polymers or plastics. Only a few such monolayers are required to adversely affect the surface free energy, the water droplet contact angle, and the wettability of the surface. The usual result of the presence of such monolayers is to reduce the wettability and adhesion of other materials to the surface of the workpiece. This can lead to the peeling of electroplated surface layers, the peeling or flaking of paint and/or the failure of adhesive bonding to the material.

While it is generally very difficult, if not virtually impossible to remove these last few monolayers by ordinary chemical means, their removal is made possible using the more energetic active species derived from a one atmosphere uniform glow discharge plasma. The electron kinetic temperature and/or energy in the plasma, and the energy of excited states such as those which produce visible and ultraviolet line radiation, for example, are on the order of several electron volts. This is comparable to the energy with which the bottom-most monolayers are bound, and well above the energy associated with chemical species and chemical cleaning methods. Thus, the use of active species from a plasma is in principle capable of removing more and deeper monolayers adsorbed on a surface than purely chemical treatments, leading to an unprecedented high degree of cleanliness. This is useful for purposes of sterilization and for applications such as microelectronics, as well as to significantly improve the adhesion of paints, electroplated layers, and bonding agents, among others.

### Brief Description of the Drawings

Figure 1 is a schematic diagram showing a parallel plate electrode geometry for the cleaning of planar workpieces, using the workpiece as an electrode.

Figure 1a is a schematic diagram showing an alternative embodiment parallel plate electrode geometry for the cleaning of workpieces.

Figure 2 is a schematic diagram showing a parallel plate electrode geometry for the cleaning of electrically conducting workpieces suspended between planar, parallel electrodes.

Figure 3a is a schematic diagram showing a parallel plate reactor for the cleaning of an electrically insulating workpiece in a plasma generated between two planar, parallel electrodes of the reactor.

Figure 3b is a schematic diagram showing an alternative embodiment parallel plate reactor for the cleaning of workpieces in a plasma generated between two planar, parallel plate electrodes.

Figure 4 is a schematic diagram showing a reactor for generating a plasma near the surface of a three-dimensional (curved), electrically conducting workpiece using a mold-image as the second electrode.

Figures 5a and 5b are schematic diagrams showing a reactor for generating a plasma near the surface of a three-

dimensional (curved) workpiece using a conforming mold-image with parallel strip electrodes to generate the plasma.

Figure 5c is a schematic diagram of a parallel plate reactor for generating a plasma using parallel strip electrodes.

Figure 5d is a schematic representation of electric field lines produced by parallel strip electrodes in the generation of a plasma.

Figures 6a and 6b are elevational views comparing the contact angle and wettability of conventionally cleaned and plasma cleaned mild steel surfaces.

Figure 7 is a schematic diagram of an enclosed plasma cleaning system.

#### Detailed Description of Preferred Embodiments

The present invention is directed to methods and apparatus for cleaning surfaces, including metals and plastics, to a higher level of cleanliness than is possible with conventional methods, by using a glow discharge plasma which is capable of operating at one atmosphere of pressure.

The plasma may be formed in atmospheric air or other gases at about one atmosphere of pressure. The plasma may also be formed at pressures below or above atmospheric pressure, if desired. Gases other than air in which a glow discharge plasma can form may also be used. Such gases can include, but are not limited to, the noble gases such as helium, neon and argon, as well as nitrous oxide, carbon dioxide, nitrogen, and mixtures thereof or with air. Up to

20% oxygen can be mixed with the aforementioned gases, if desired.

The surfaces of a wide range of three-dimensional workpieces may be plasma cleaned in accordance with the present invention. The workpiece may be made of metal, polymer, plastic, paper, or other material, and the ability to operate at or near atmospheric pressure renders it unnecessary to employ batch processing or expensive vacuum systems, such as are required for low pressure (in vacuum) plasma cleaning methods.

The electrodes and the plasma may be exposed when the plasma is to be generated in air. In applications with potential environmental or occupational risks due to exposure to the gases generated, or otherwise, the apparatus and the workpiece treated in accordance with the present invention may be surrounded by a protective barrier. For instance, as will be discussed more fully below, an enclosure made of a material such as Plexiglas® sheet can readily be provided, to contain the equipment and the workpiece, to minimize ultraviolet hazards, and to minimize the leakage of harmful by-product gases or active species from the region of exposure defined above the workpiece. If used, such an enclosure may have a suitable inlet and outlet for the workpiece to be treated. In cases in which the plasma gas is other than ambient air, the enclosure serves the additional functions of retaining the treatment gas and preventing the surrounding medium from escaping the treatment zone.

Figure 1 shows an apparatus 1 for plasma cleaning a workpiece in accordance with the present invention. To this end, a steady-state uniform one atmosphere plasma 2 is generated between a pair of electrodes 3, 4. The electrically conducting surface to be cleaned (i.e., the workpiece) serves as one of the electrode 3, and a parallel surface 4 (formed of any of a variety of appropriate metals and electrical conductors) serves as the counter electrode. As will be discussed more fully below, the surface 4 can either be planar in the case of a flat workpiece, or a conforming mold-image in the case of a curved or three-dimensional workpiece.

The workpiece can have the plasma generated either on its outer surface, or on an inner surface (e.g., inside a hollow tube), as desired. For example, Figure 1a shows an apparatus 1' which includes a pair of electrodes 3, 4, one of which (the electrode 3) is the workpiece. In this case, the inner surface of the workpiece is being cleaned. To this end, insulating supports are used to space the workpiece from the counter electrode.

At least one of the electrodes 3, 4 is preferably insulated (e.g., coated with a dielectric such as an oxide or glass, a flame-sprayed oxide, a silicon-based paint, etc.) to prevent arcing. For example, the counter electrode 4 of Figure 1a includes a glass plate for purposes of insulation.

The conducting surface 3 and the conforming, parallel electrode 4 are each respectively connected to the

opposite phases of the output of a radio frequency (RF) power source 5. A suitable matching network 6 is provided for matching the impedance load of the electrodes and the associated power source (i.e., to maximize efficient power transfer), in accordance with techniques which are otherwise known to the person of ordinary skill.

To generate a plasma using a low frequency ion trapping mechanism, as is preferred in accordance with the present invention, the RF voltage must be high enough to produce a breakdown electric field between the electrodes of approximately 10 kilovolts per centimeter or more for atmospheric air. The RF voltage must also be of such a frequency that the ions of the plasma, but not the electrons, are trapped between the electrodes. Typical frequencies for accomplishing this lie in a range of about 100 Hz to about 30 kHz. In this manner the positive ion content of the plasma builds up, producing an ambipolar quasi-neutrality with the electrons which are free to leave the plasma volume and be collected or recombine on the electrode surfaces. If the electrons are also trapped between the electrodes during a half cycle, an undesirable filamentary discharge can result. If only ions are trapped, this acts to allow a steady state, quasi-neutral uniform glow discharge plasma to form above the workpiece, between the RF electrodes.

Figure 2 shows another embodiment of an apparatus 10 for plasma cleaning a workpiece in accordance with the present invention. The apparatus 10 substantially



corresponds to the apparatus 1 of Figure 1. However, in this case, paired parallel (or conforming) metallic electrodes 11, 12 are used to generate the plasma, as previously described, and the workpiece 13 is located in the plasma volume 14 developed between the two electrodes 11, 12. In such case, the workpiece 13 is either electrically grounded (at 15), or biased (at 16), as is appropriate for a given application. Because the workpiece 13 no longer serves as one of the operative electrodes, the apparatus 10 may also be used for the plasma cleaning of electrically insulating workpieces suitably positioned between the opposing electrodes 11, 12, as shown in Figure 3a. It is also possible to position a grounded median screen between the electrodes 11, 12, as shown in Figure 3b; developing two separate regions for containing a plasma (which could be used to clean two separate workpieces, or both sides of the same workpiece, if desired). In either case, suitable means are provided for supporting the workpiece between the electrodes during cleaning. A variety of webs, fabrics and films may be used for such purposes (as a support) provided the selected support (for supporting the workpiece) is maintained sufficiently close to the surface of the adjacent electrode to avoid interfering with the plasma (for treating the workpiece) which is developed.

Figure 4 shows another embodiment of an apparatus 20 for plasma cleaning a curved or three-dimensional workpiece in accordance with the present invention. The overall apparatus substantially corresponds to those

previously described, except for the electrodes, which are shaped to the contours of the workpiece. To this end, the workpiece 21 advantageously acts as one of the electrodes. The counter electrode 22 is provided with a contour which conforms to the contour of the workpiece (the mold-image), as shown. In this mode, the respective electrodes 21, 22 are connected to the opposite phases of the output of the radio frequency (RF) power source 5, as previously described.

As is further illustrated in Figures 5a and 5b, the counter electrode 22' of the plasma cleaning apparatus 20' (which is otherwise similar to the apparatus 20 of Figure 4) is advantageously implemented as a mold-image of the workpiece, following the contours of the workpiece to be cleaned. In this configuration, the workpiece 21 (e.g., a curved or three-dimensional workpiece) again acts as one of the electrodes, and is mated with a correspondingly shaped counter electrode 22'. The counter electrode 22' is implemented as an insulated surface 23, on which are disposed a plurality of strip electrodes 24 which are spaced apart from and generally parallel to each other. Two versions of this physical arrangement are possible, each having a characteristic mode of electrical connection. In one mode, shown in Figure 5a, an insulated metallic surface 23 is connected to one phase of the RF power supply, and all of the strip electrodes 24 are parallel connected to the opposite phase of the RF power supply. This configuration will produce a quasi-electrostatic dipolar geometry, with electric field lines arching between the strip electrodes 24

and the metallic surface 23 (below the insulating layer between them). In a second mode, shown in Figure 5b, an insulated (electrically conducting or electrically insulating) surface 23' is either floating (open) or grounded, and alternate parallel electrode strips 24 are connected to opposite phases of the RF power supply. This configuration will produce a dipolar electrostatic geometry with electric field lines arching between adjacent parallel strips 24. Figure 5c shows a similar application of strip electrodes 24 to a substrate formed as a flat plate, which can be connected with the power source 5 in different configurations to generate a plasma above the flat plate electrode.

In the embodiments of Figures 5a and 5b, the RF voltage is made high enough to generate electric fields above the surface of the mold-image sufficient to generate a plasma. This would similarly apply to the flat plate embodiment of Figure 5c. Electric field levels of about 10 kilovolts per centimeter are sufficient for this in one atmosphere of air. For the low frequency ion trapping mechanism, the RF frequency should be relatively low, from about 100 Hz to about 30 kHz. Referring to Figure 5d, the frequency should be low enough that ions are trapped on the electric field lines between electrodes during a half-cycle of the RF oscillation, but not high enough to similarly trap electrons (which can lead to the formation of filamentary discharges instead of a uniform plasma).

The use of mold-images in accordance with the

present invention is useful in cleaning complicated workpieces, with two or three-dimensional curvatures, as well as the more simple, planar workpieces. The plasma-creating mold-image can be used to clean complicated three-dimensional workpieces, whether insulating or electrically conducting.

The plasma cleaning process of the present invention includes the steps of generating a steady-state, uniform glow discharge plasma by means such as those disclosed above, or equivalent means, at or about one atmosphere of pressure (e.g., in a range of from 10 torr to 20 bar) and in atmospheric air or other gases, and exposing the surface of a workpiece to the active species of the plasma for an appropriate period of time. In this way, contaminants such as hydrocarbons, oils, oxides, pathogenic organisms, tightly bound monolayers, and virtually anything that will react with oxygen (or other active species) can be removed from any of a number of materials including metals, plastics, polymers, webs and thin films, paper, and the like, for purposes of cleaning, sterilization and bonding to desired surfaces.

Exposure times on the order of a few minutes are generally sufficient. Resulting from such exposure, it has been found that the characteristic distilled water, advancing contact angle (as measured by a Sessile Water Drop Test) of metals can be improved from about 90° (as shown in Figure 6a) to values less than 10° (as shown in Figure 6b). The water drop contact diameter can similarly be improved

from about 3 mm to about 10 mm, or more. Such lowering of the contact angle is an expected result of the removal of bound monolayers from the surface of the material, leaving the surface in an unprecedented state of cleanliness. This, in turn, leads to superior sterilization, and to the superior bonding of paint, electroplated layers, adhesives, and other forms of coatings.

The duration of workpiece exposure is related to changes in, and may be adjusted by changing, the plasma density (power density). For example, a given cleaning effect (water contact angle) can be achieved by applying a lower power density plasma (on the order of 1 milliwatt/cm<sup>2</sup>) for a longer period of time (7 to 10 minutes), or by applying a higher power density plasma (on the order of 100 milliwatts/cm<sup>2</sup>) for a shorter period of time (several seconds). This will also depend on the initial state of cleanliness of the surface, with the dirtier surfaces taking somewhat longer to clean than those surfaces which are less dirty. In practice, the applied voltage will be less critical than the plasma power density. Useful electric fields will generally range from 1 to 12 kV/cm (e.g., applied electric fields on the order of 2.5 kV/cm for gases such as helium, and 8.5 kV/cm for gases such as air).

The preferred operating gas is atmospheric air since it is available at no cost, and is capable of providing oxidizing active species to remove adsorbed monolayers of hydrocarbon machining oils (a common contaminant of metals which interferes with many kinds of surface coating, adhesion, and bonding). Virtually anything

that can be gassified may be used, if desired. Gases containing oxygen, oxygen mixtures or oxygen molecules are in many cases the most effective. However, when the adsorbed monolayers consist of materials which require other kinds of active species, other operating gases are appropriate. For example, hydrogen or another reducing gas may be used if a reducing atmosphere is required to remove the monolayers which are present, while helium or another noble gas may be used if a lack of chemical activity is beneficial.

Figure 7 shows an embodiment of an apparatus 25 for plasma cleaning a workpiece 26 in accordance with the present invention using active species derived from gases other than atmospheric air. The apparatus 25 substantially corresponds to the apparatus 10 of Figure 2. However, in this case, the region containing the electrodes 11, 12 is surrounded by a suitable enclosure 27 for containing a working atmosphere (i.e., the gas selected for a particular application). The enclosure 27 is advantageously formed of Plexiglas® sheet, or equivalent materials such as glass, which are both satisfactory in terms of their ability to contain an atmosphere and to absorb ultraviolet radiation (of the plasma), as well as transparent for viewing purposes. Metal enclosures may also be used, if desired. An inlet 28 is provided for receiving the working gas, and a corresponding outlet 29 is provided for discharge of the working gas (in otherwise known fashion). The enclosure 27 can also be used when the working gas is air, either at a

reduced pressure or at an elevated pressure, as previously described.

#### Example

The following is provided as an example of one atmosphere uniform glow discharge plasma cleaning, and is illustrative of the present invention, but should not in any way be considered as limiting the scope of the present invention.

The plasma cleaning process of the present invention was carried out at one atmosphere, in air. Flat metallic samples (in a plane parallel geometry) were used as one of the RF electrodes (i.e., the apparatus of Figure 1). The samples were

6 X 8 cm, 1.5 mm thick, and were made of a ferrous mild steel widely used in the automotive industry. These samples arrived in two states. In an "as received" state, the samples had not yet been cleaned or treated following final buffing and polishing at the fabrication plant. In a "cleaned" state, the samples had first been cleaned with a proprietary detergent, and thereafter cleaned in an acid bath. Both sets of samples produced contact angles of 70° to 90° in a water drop test.

Both sets of samples were then subjected to standard dishwashing procedures involving hot water, a conventional kitchen detergent and scouring with a fine

grade of steel wool. After this treatment, the contact angle and wettability of the samples was virtually unchanged. The water contact angles remained in a range of 70° to 90°, and the wetted contact diameter of the water drop was about 3 mm. When the water

droplets evaporated from the surface of these samples, the surface was unoxidized and remained smooth, lustrous and typical of polished steel.

Both sets of samples were then exposed to a one atmosphere uniform glow discharge plasma in atmospheric air for periods of from three to six minutes. Such exposure reduced the water contact angle from the untreated values of 70° to 90°, to values lower than 10°. While this varied slightly with duration, it was clear that 3 minutes of exposure to an air plasma was sufficient to produce a large decrease in contact angle, and hence, a significant removal of adsorbed (probably hydrocarbon) monolayers (which may play a role in degrading bonding to the samples).

Similar testing under similar conditions was performed with various materials including aluminum, stainless steel, plastics, and plastic films, and similar results were achieved with exposure times as little as 30 to 60 seconds. Such test samples have retained low water contact angles and wettability for more than 3 months with no appreciable indication of degradation.

It will be understood that various changes in the details, materials and arrangement of parts which have been

herein described and illustrated in order to explain the nature of this invention may be made by those skilled in the art within the principle and scope of the invention as expressed in the

following claims. As an example, it has been found that the improvements of the present invention can also be used to rapidly dry (and fix) newsprint, avoiding smudging in subsequent use.

Claims

What is claimed is:

1. A method for removing contaminants from a surface of a workpiece to provide a cleaned substrate, comprising the steps of generating a steady-state, uniform glow discharge plasma capable of operating at or about one atmosphere, and exposing the surface with the contaminants to the generated plasma for a set period of time, removing the contaminants and yielding the cleaned substrate.
2. The method of claim 1 wherein the plasma is generated at one atmosphere of pressure.
3. The method of claim 1 wherein the plasma is generated at a pressure of from 10 torr to 20 bar.
4. The method of claim 1 which further comprises the step of generating the plasma with a radio frequency power source.
5. The method of claim 4 which further comprises the step of operating the radio frequency power source at a frequency of from 100 Hz to 30 kHz.

6. The method of claim 5 which further comprises the step of operating the radio frequency power source to provide a plasma having an electric field of from 1 to 12 kV/cm.

7. The method of claim 5 which further comprises the step of operating the radio frequency power source to produce an electric field for trapping ions in the electric field without trapping electrons in the electric field.

8. The method of claim 1 which further comprises the step of generating the plasma with a microwave power source.

9. The method of claim 1 wherein the plasma is generated in air.

10. The method of claim 1 wherein the plasma is generated in a gas selected from the group consisting of noble gases including helium, neon and argon, nitrous oxide, carbon dioxide, nitrogen, mixtures thereof and mixtures with oxygen.

11. The method of claim 1 wherein the contaminants are selected from the group consisting of hydrocarbons, oils, oxides, pathogenic organisms, bound monolayers and reactants with oxygen.

12. The method of claim 1 wherein the workpiece is selected from the group consisting of metals, plastics, polymers, papers, webs and thin films.

13. The method of claim 1 which further comprises the step of sterilizing the workpiece by removing the contaminants from the surface of the workpiece to yield a sterilized substrate.

14. The method of claim 1 which further comprises the step of applying a coating to the cleaned substrate, bonding the coating to the cleaned substrate with improved adhesion.

15. The method of claim 14 wherein the coating is selected from the group consisting of paints, adhesives and electroplated layers.

16. The method of claim 1 wherein the cleaned substrate exhibits a characteristic distilled water, advancing contact angle of less than 10 degrees, as measured by a Sessile Water Drop Test.

17. The method of claim 1 wherein the workpiece is a planar workpiece, and which further comprises the step of generating the plasma between a pair of parallel plate electrodes.

18. The method of claim 17 wherein one of the electrodes is the workpiece.

19. The method of claim 17 which further comprises the step of supporting the workpiece between the parallel plate electrodes.

20. The method of claim 19 wherein the workpiece is an electrical conductor, and which further comprises the step of biasing the workpiece relative to the electrodes.

21. The method of claim 19 wherein the workpiece is an electrical conductor, and which further comprises the step of grounding the workpiece relative to the electrodes.

22. The method of claim 19 wherein the workpiece is an electrical insulator.

23. The method of claim 1 wherein the workpiece is an electrical conductor having a three-dimensional shape, and which further comprises the step of generating the plasma between the workpiece, which acts as a first electrode, and a second electrode formed as a mold-image having a shape corresponding to the shape of the workpiece.

24. The method of claim 1 wherein the workpiece is a three-dimensional shape, and which further comprises

the steps of generating the plasma with a mold-image having a shape corresponding to the shape of the workpiece and comprised of an insulated surface receiving a plurality of strip electrodes for connection to a plasma generating power source, and exposing the workpiece to the plasma generated by the mold-image.

25. The method of claim 1 which further comprises the step of enclosing the plasma and the workpiece in a protective barrier for receiving a plasma producing gas at a selected pressure.

26. A cleaned substrate produced according to the method of claim 1.

27. The cleaned substrate of claim 26, wherein the surface of the substrate is sterilized.

28. The cleaned substrate of claim 26, wherein the surface of the substrate is a microelectronic component.

29. The cleaned substrate of claim 26, wherein the surface of the substrate receives a bonded coating selected from the group consisting of paints, adhesives and electroplated layers.

30. An apparatus for removing contaminants from a surface of a workpiece to provide a cleaned substrate,

comprising a power source associated with paired electrodes for generating a steady-state, uniform glow discharge plasma capable of operating at or about one atmosphere in a gas located between the electrodes, and for removing the contaminants from the surface of the substrate positioned between the electrodes.

31. The apparatus of claim 30 which further comprises a matching network connecting the power source and the electrodes, for matching the impedance of the power source and the impedance of the electrodes.

32. The apparatus of claim 30 wherein the power source is a radio frequency power source.

33. The apparatus of claim 32 wherein the radio frequency power source oscillates at a frequency of from 100 Hz to 30 kHz.

34. The apparatus of claim 33 wherein the radio frequency power source and the electrodes combine to produce a plasma having an electric field of from 1 to 12 kV/cm.

35. The apparatus of claim 33 wherein the radio frequency power source and the electrodes combine to produce an electric field for trapping ions without trapping electrons.

36. The apparatus of claim 30 wherein the power source is a microwave power source.

37. The apparatus of claim 30 wherein the workpiece is a planar workpiece, and wherein the electrodes are parallel plate electrodes.

38. The apparatus of claim 37 wherein one of the electrodes is the workpiece.

39. The apparatus of claim 37 which further comprises means for supporting the workpiece between the parallel plate electrodes.

40. The method of claim 39 wherein the workpiece is an electrical conductor, and which further comprises means for biasing the workpiece relative to the electrodes.

41. The apparatus of claim 39 wherein the workpiece is an electrical conductor, and which further comprises means for grounding the workpiece relative to the electrodes.

42. The apparatus of claim 39 wherein the workpiece is an electrical insulator.



43. The apparatus of claim 30 wherein the workpiece is an electrical conductor having a three-dimensional shape, and wherein a first one of the electrodes is the workpiece and a second one of the electrodes is a mold-image having a shape corresponding to the shape of the workpiece.

44. The apparatus of claim 30 wherein the workpiece is a three-dimensional shape, and wherein the electrodes are associated with a mold-image having a shape corresponding to the shape of the workpiece and comprised of an insulated surface receiving a plurality of strip electrodes for connection to the plasma generating power source.

45. The apparatus of claim 44 wherein the insulated surface is an electrically conducting material coated with an insulating material, and wherein the electrically conducting material corresponds to a first one of the paired electrodes, and a parallel connected combination of the strip electrodes corresponds to a second one of the paired electrodes.

46. The apparatus of claim 44 wherein the insulated surface is an electrically insulating material, wherein a first grouping of the strip electrodes is parallel connected to correspond to a first one of the paired electrodes, a second grouping of the strip electrodes is

parallel connected to correspond to a second one of the paired electrodes, and the first grouping and the second grouping are comprised of alternating strip electrodes.

47. The apparatus of claim 30 wherein the gas is at one atmosphere of pressure.

48. The apparatus of claim 30 wherein the gas is air.

49. The apparatus of claim 30 which further comprises a protective barrier surrounding the workpiece and the electrodes, and for enclosing the gas.

50. The apparatus of claim 49 which further includes means for maintaining the gas at a pressure of from 10 torr to 20 bar.

51. The apparatus of claim 49 wherein the gas is selected from the group consisting of noble gases including helium, neon and argon, nitrous oxide, carbon dioxide, nitrogen, mixtures thereof and mixtures with oxygen.

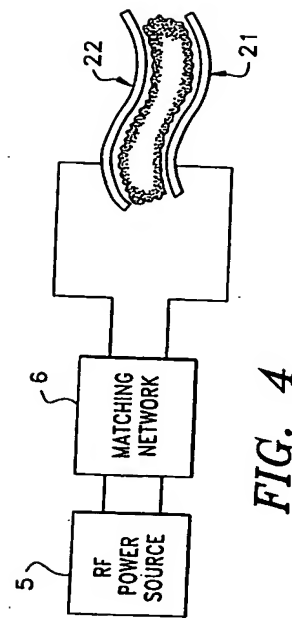
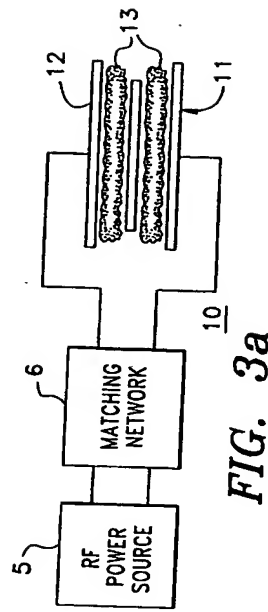
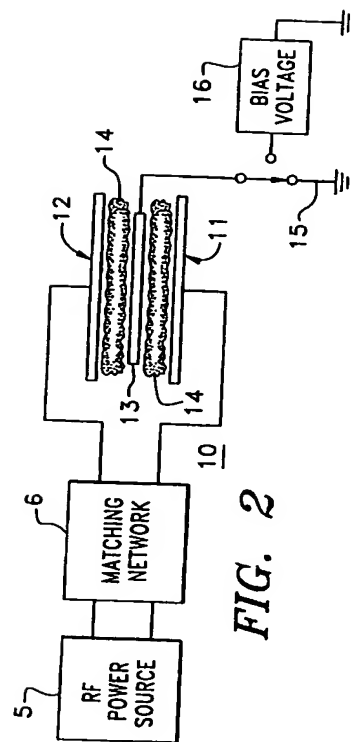
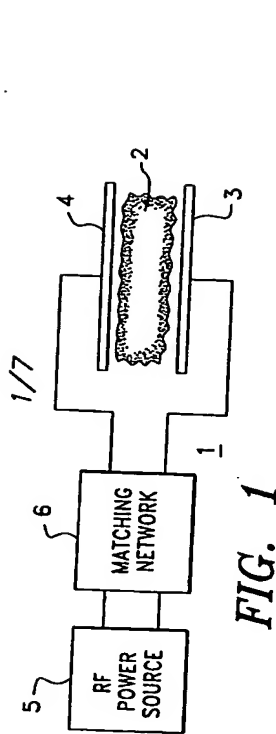
52. The apparatus of claim 30 wherein the contaminants are selected from the group consisting of hydrocarbons, oils, oxides, pathogenic organisms, bound monolayers and reactants with oxygen.

53. The apparatus of claim 30 wherein the workpiece is selected from the group consisting of metals, plastics, polymers, papers, webs and thin films.

54. The use of the apparatus of claim 30 to sterilize the surface of the workpiece by removing the contaminants from the surface.

55. The use of the apparatus of claim 30 to prepare the surface of a microelectronic component.

56. The use of the apparatus of claim 30 to prepare the surface of the workpiece to receive a bonded coating selected from the group consisting of paints, adhesives and electroplated layers.



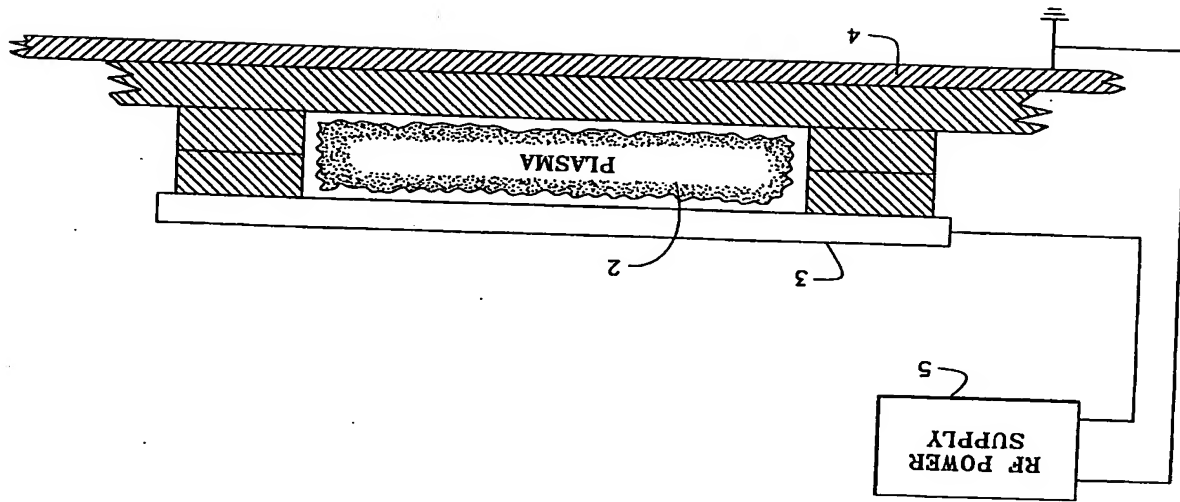


FIG. 1a

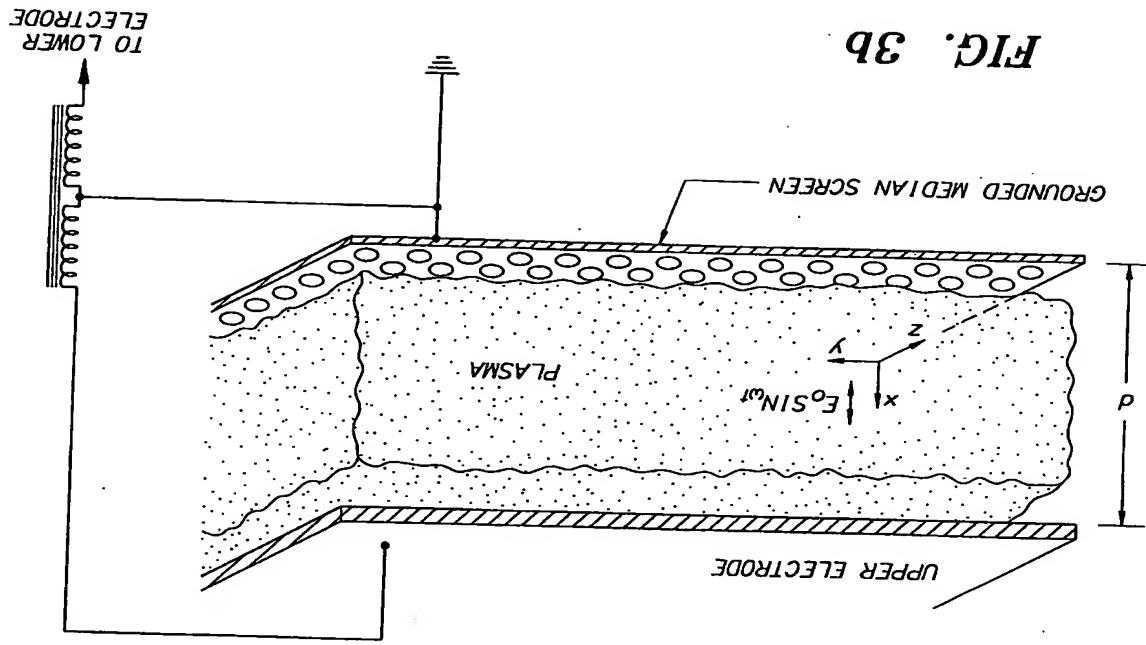
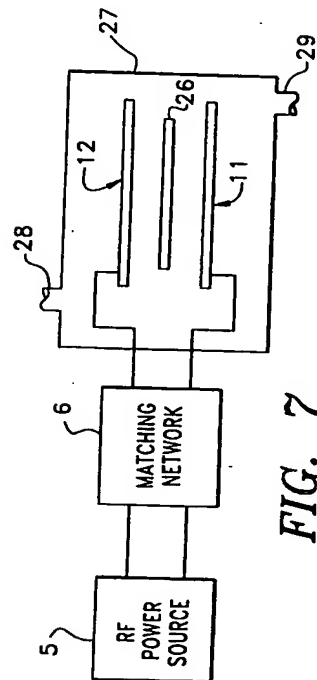
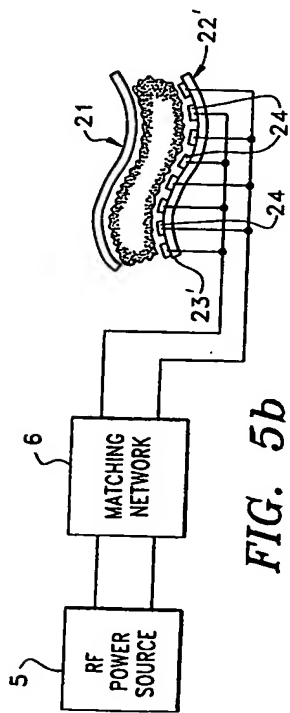
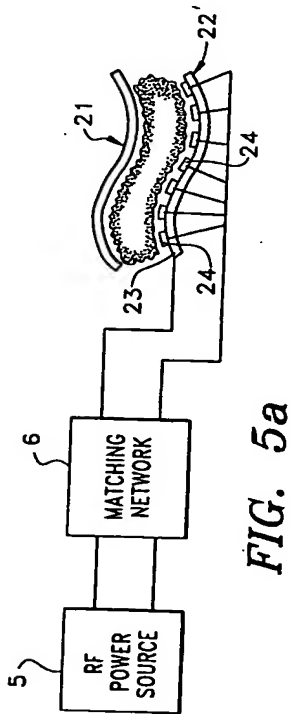
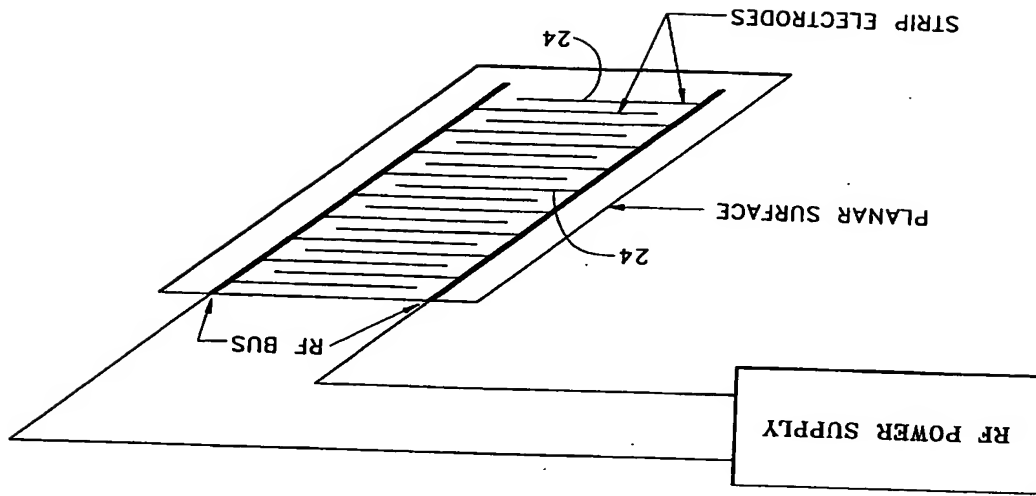


FIG. 3b



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)



SUBSTITUTE SHEET (RULE 26)

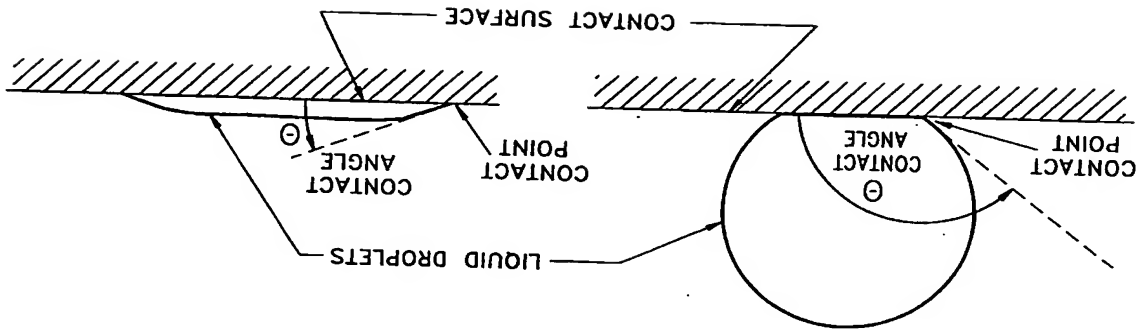


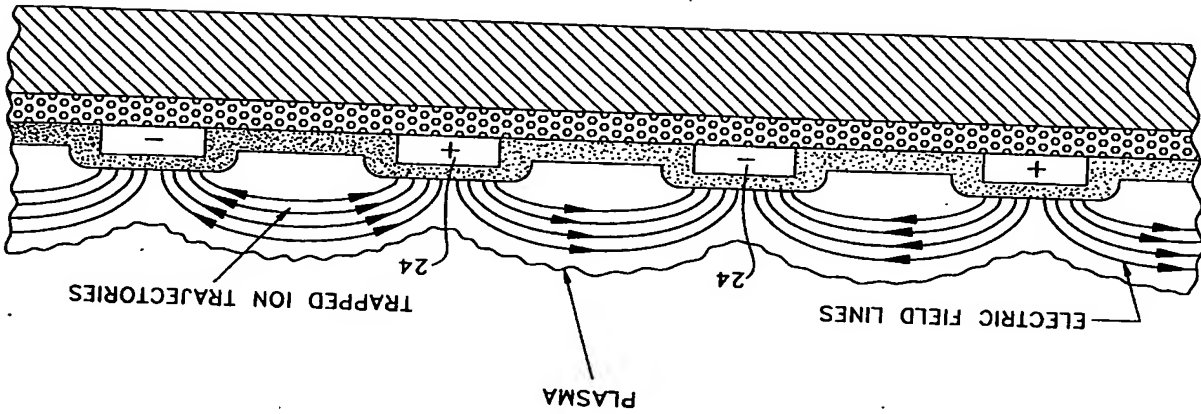
FIG. 6a

NON-WETTABLE  
LARGE CONTACT ANGLE  
HYDROPHILIC

FIG. 6b

WETTABLE  
SMALL CONTACT ANGLE  
HYDROPHILIC

7/7



INSULATING COATING  
STRIP ELECTRODES  
INSULATING LAYER  
METALLIC OR INSULATING SURFACE

FIG. 5d

6/7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US96/08436		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : Please See Extra Sheet. US CL : 156/345, 643.1; 216/67, 72; 134/1 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 156/345, 643.1; 216/67, 72; 134/1		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 5,414,324 (ROTH ET AL) 09 May 1995, see entire document.	1-2, 4-7, 9-10, 17, 25, 30, 32-35, 47-49, 51
Y,E	US, A, 5,531,862 (OTSUBO ET AL) 02 July 1996, Column 3, lines 38-52, Column 5, lines 14-31, Column 6, lines 18-20, Column 7, lines 30-33.	1, 12-13, 26, 30, 53-54
Y	US, A, 4,804,431 (RIBNER) 14 February 1989, Column 1, lines 44-47.	3, 18-21, 27-28, 38-41, 50, 55
Y	US, A, 5,162,633 (SONOBE ET AL) 10 November 1992, see entire document.	8, 23, 30, 36-37, 43
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
Special categories of cited documents: * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance * "B" earlier document published on or after the international filing date * "C" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited in order to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) * "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means * "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed * "F" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention * "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone * "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more references disclosed, such combination being obvious to a person skilled in the art * "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
29 JULY 1996	27 AUG 1996	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer: <i>Shardian Carrillo</i> SHARDIAN CARRILLO Telephone No. (703) 308-0651	

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1993)\*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/US96/08436		
<b>C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 4,465,547 (BELKE, JR. ET AL) 14 August, 1984, Column 1, lines 65-68, Column 4, lines 16-20.	11, 14-15, 29, 52, 56
Y	US, A, 5,272,417 (OHMI) 21 December, 1993, Column 17, lines 40-43.	22, 31, 42
Y	US, A, 5,403,453 (ROTH ET AL) 04 April 1995, see entire document.	16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet)(July 1992)\*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/08436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
IPC (6):

B44C 1/22; C03C 13/00, 25/06; H01L 21/306; C23F 1/00; C23F 1/02; B08B 3/12, 6/00, 7/00, 7/02

【特許請求の範囲】

1. ワークピースの表面から汚染物質を取り除いて清潔な基板とする方法であって、

1 気圧 (760 mmHg) またはその周りの気圧において、定常かつ一様なグロー放電プラズマを生成するステップと、

前記汚染物質を有する前記ワークピース表面を所定の時間、前記生成されたプラズマに露出させて該汚染物質を取り除き、前記清潔な基板を与えるステップを含むこと特徴とするプラズマ洗浄方法。

2. 前記プラズマは、1 気圧において生成されたことを特徴とする請求項 1 記載のプラズマ洗浄方法。

3. 前記プラズマは、10 mmHg (10 torr) ~ 15,000 mmHg (20 bar) の範囲の気圧において生成されたことを特徴とする請求項 1 記載のプラズマ洗浄方法。

4. 前記方法は、さらに、前記プラズマを無線周波電源を使用して生成するステップを含むことを特徴とする請求項 1 記載のプラズマ洗浄方法。

5. 前記方法は、さらに、前記無線周波電源を 100 Hz ~ 30 kHz の周波数で動作させるステップを含むことを特徴とする請求項 4 記載のプラズマ洗浄方法。

6. 前記方法は、さらに、前記無線周波電源を動作させて、1 ~ 12 キロボルト/センチ (kV/cm) の電場を有するプラズマを生成するステップを含むことを特徴とする請求項 5 記載のプラズマ洗浄方法。

7. 前記方法は、さらに、前記無線周波電源を動作させて、その中に電子を捕捉すること無しにイオンを捕捉するための電場を生成するステップを含むことを特徴とする請求項 5 記載のプラズマ洗浄方法。

8. 前記方法は、さらに、前記プラズマをマイクロ波電源を使用して生成する

ステップを含むことを特徴とする請求項 1 記載のプラズマ洗浄方法。

9. 前記プラズマは、空気中で生成されたことを特徴とする請求項 1 記載のプラズマ洗浄方法。

(11) 特許出願公表番号

特表平11-507990

(43) 公表日 平成11年(1999) 7月13日

(12) 公表特許公報 (A)

(19) 日本国特許庁 (JP)

識別記号		F I	
(51) Int. Cl.		C 23 G	5/00
C 23 G	5/00	B 08 B	7/00
B 08 B	7/00	C 23 F	4/00
C 23 F	4/00	H 01 L	21/304
H 01 L	21/304		6 4 5 C
	6 4 5		N
	21/3065		
		審査請求	未請求
		予備審査請求	有 (全 34 頁)
(71) 出願人 ザ・ユニヴァーシティ・オブ・テネシー・リサーチ・コーポレーション			
(72) 発明者 ロス、ジョン・リース			
(74) 代理人 井理士 奥山 尚男 (外 3 名)			
(21) 出願番号	特願平8-538771	(22) 出願日	平成8年(1996) 6月3日
(86) 優先権主張日	平成9年(1997) 12月2日	(87) 国際公開番号	WO96/38311
(86) 国際出願番号	PCT/US96/08436	(87) 国際公開日	平成8年(1996) 12月5日
(31) 優先権主張番号	08/458,136	(32) 優先日	1995年6月2日
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L, U, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, D, E, DE, IL, JP, KR, RU

(54) 【発明の名称】 大気圧でのグロー放電プラズマによる表面洗浄装置および洗浄方法

(67) 【要約】

ワークピース表面は、大気圧での定常かつ一様なグロー放電プラズマをワークピース表面で生成させることによって洗浄される。この大気圧での定常かつ一様なグロー放電プラズマは、低周波RFイオントラッピング機構によって生成されることが好ましい。この表面洗浄を効果的にするプラズマは、ほぼ1気圧、またはそれ以下もしくはそれ以上の気圧における、空気中または他のガス中で作り出される。



10. 前記プラズマは、ヘリウム、ネオンおよびアルゴン、一酸化二窒素、二酸化炭素、窒素、およびそれらの混合気体や酸素との混合気体の希ガスからなる群より選択された気体の中で生成されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
11. 前記汚染物質は、炭化水素、油、酸化物、病原性微生物、結合単分子膜、酸素との反応物などからなる群より選択されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
12. 前記ワークピースは、金属、プラスチック、ポリマ、紙、薄い金属板、および薄いフィルムからなる群より選択されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
13. 前記方法は、さらに、前記ワークピースをその表面から前記汚染物質を取り除いて殺菌して、殺菌された基板を与えるステップをさらに含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
14. 前記方法は、さらに、前記洗浄された基板に被覆を施し、改善された付着力で該被覆を該洗浄された基板に結合させるステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
15. 前記被覆は、塗料、接着剤、そして電気メッキされた層からなる群より選択されたことを特徴とする請求項14記載のプラズマ洗浄方法。
16. 前記洗浄された基板は、定着水滴試験により測定された、特性的な成膜性の蒸留水接触角が $10^\circ$ 未満を示すことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
17. 前記ワークピースは平坦なワークピースであって、前記方法は、さらに、前記プラズマを一組の平行な電極板の間に生成するステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
18. 前記一組の電極板の1つが前記ワークピースであることを特徴とする請求項17記載のプラズマ洗浄方法。
19. 前記方法は、さらに、前記ワークピースを前記平行な電極板の間に支持するステップを含むことを特徴とする請求項17記載のプラズマ洗浄方法。

20. 前記ワークピースは電気伝導体であって、前記方法は、さらに、前記電極とは相対的に該ワークピースにバイアスを印加するステップを含むことを特徴とする請求項19記載のプラズマ洗浄方法。
21. 前記ワークピースは電気伝導体であって、前記方法は、さらに、前記電極とは相対的に該ワークピースをアースするステップを含むことを特徴とする請求項19記載のプラズマ洗浄方法。
22. 前記ワークピースは電氣的絶縁体であることを特徴とする請求項19記載のプラズマ洗浄方法。
23. 前記ワークピースは3次元的形状を有する電気伝導体であって、前記方法は、さらに、前記プラズマを第1の電極の役割を果たす前記ワークピースと、該ワークピースの形状に対応する鋳型（モールド）イメージとして形成された第2の電極との間に生成させるステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
24. 前記ワークピースは3次元的形状であって、前記方法は、さらに、該ワークピースの形状に対応する形状を有するとともに、プラズマ生成電源に接続するための複数のストリップ電極を備えた一つの絶縁された表面を有する鋳型イメージを使って、プラズマを生成するステップと、前記ワークピースを、前記鋳型イメージによって生成された前記プラズマに向けて露出させるステップとを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
25. 前記方法は、さらに、所定の気圧においてプラズマ生成ガスを受け入れるための保護壁の中に、前記プラズマと前記ワークピースとを封入するステップを含むことを特徴とする請求項1記載のプラズマ洗浄方法。
26. 請求項1記載のプラズマ洗浄方法に従って洗浄されたことを特徴とする洗浄された基板。
27. その表面が殺菌されたことを特徴とする請求項26記載の洗浄された基板。
28. その表面がマイクロエレクトロニクス成分であることを特徴とする請

求項26記載の洗浄された基板。

29. その表面に、塗料、接着剤、および電気メッキされた層からなる群より選択されたボンド被覆が施されたことを特徴とする請求項26記載の洗浄された基板。

30. ワークピース表面から汚染物質を取り除いて、洗浄された基板を提供するための装置であって、

組になった電極に付随するとともに、該電極の間に位置するガスの中で、1気圧(760mmHg)またはその周りの気圧において作用することができる、定常かつ一様なグロー放電プラズマを生成するための、および前記電極の間に位置する前記基板表面から前記汚染物質を取り除くための電源を備えたことを特徴とするプラズマ洗浄装置。

31. 前記装置は、さらに、前記電源と前記電極を接続して、該電源のインピーダンスと該電極のインピーダンスとの整合を図るための整合回路網を備えたことを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

32. 前記電源は無線周波電源であることを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

33. 前記無線周波電源は100Hzから30kHzの範囲の周波数で振動することを特徴とする請求項32記載のプラズマ洗浄装置。

34. 前記無線周波電源と前記電極とが連合し、1~12キロボルト/センチ(kV/cm)の強度範囲の電場を有するプラズマを生成することを特徴とする請求項33記載のプラズマ洗浄装置。

35. 前記無線周波電源と前記電極とが連合し、その中に電子を捕捉することなく、イオンを捕捉するための電場を生成することを特徴とする請求項33記載のプラズマ洗浄装置。

36. 前記電源はマイクロ波電源であることを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

37. 前記ワークピースは平坦なワークピースであって、

前記電極は平行な電極板であることを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗

浄装置。

38. 前記電極の一つは前記ワークピースであることを特徴とする請求項37記載のプラズマ洗浄装置。

39. 前記装置は、さらに、前記平行な電極板の間に前記ワークピースを支持する手段を備えたことを特徴とする請求項37記載のプラズマ洗浄装置。

40. 前記ワークピースは電気伝導体であって、

さらに、前記電極とは相対的に、前記ワークピースにバイアスを印可する手段を備えたことを特徴とする請求項39記載のプラズマ洗浄装置。

41. 前記ワークピースは電気伝導体であって、

前記装置は、さらに、前記電極とは相対的に、前記ワークピースをアースする手段を備えたことを特徴とする請求項39記載のプラズマ洗浄装置。

42. 前記ワークピースは電氣的絶縁体であることを特徴とする請求項39記載のプラズマ洗浄装置。

43. 前記ワークピースは3次元的形状を有する電気伝導体であって、第1の電極が前記ワークピース、そして第2の電極が前記ワークピースの形状に対応する形状を有する鋳型イメージであることを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

44. 前記ワークピースは3次元的形状を有しており、

前記ワークピースの形状に対応する形状を有するとともに、前記プラズマ生成電源に接続するための複数のストリップ電極を備えた絶縁された表面を有する鋳型イメージに、前記電極が付随していることを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

45. 前記絶縁された表面は絶縁素材で被覆された電気伝導性のある素材であって、

前記電気伝導性のある素材は前記組になった電極の第1の電極に対応し、前記複数のストリップが並列に接続されたものは前記組になった電極の第2の電極に対応することを特徴とする請求項44記載のプラズマ洗浄装置。

46. 前記絶縁された表面は電氣的絶縁素材であり、

前記複数のストリップ電極は、それに属するストリップ電極を並列に接続したものが前記組になった電極の第1の電極に対応する第1のグループと、それに属するストリップ電極を並列に接続したものが前記組になった電極の第2の電極に対応する第2のグループとにグループ分けされ、この際、前記ストリップ電極の第1のグループと第2のグループは1つおきのストリップ電極からなることを特徴とする請求項44記載のプラズマ洗浄装置。

47. 前記ガスは1気圧にあることを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

48. 前記ガスは空気であることを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

49. 前記装置は、さらに、前記ワークピースと前記電極とを取り囲んで、前記ガスを封入するための保護壁を備えたことを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

50. 前記ガスを10mmHg(10torr)から15,000mmHg(20bar)までの気圧範囲に維持するための手段を備えたことを特徴とする請求項49記載のプラズマ洗浄装置。

51. 前記ガスは、ヘリウム、ネオンおよびアルゴン、一酸化二窒素、二酸化炭素、窒素、およびそれらの混合気体や酸素との混合気体の希ガスからなる群より選択されたことを特徴とする請求項49記載のプラズマ洗浄装置。

52. 前記汚染物質は、炭化水素、油、酸化物、病原性微生物、結合単分子膜、酸素との反応物からなる群より選択されたことを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

53. 前記ワークピースは、金属、プラスチック、ポリマ、紙、薄い金属板、および薄いフィルムからなる群より選択されたことを特徴とする請求項30記載のプラズマ洗浄装置。

54. 請求項30記載のプラズマ洗浄装置を使用して、前記表面から前記汚染物質を取り除くことによって前記ワークピース表面を殺菌することを特徴とするプラズマ洗浄装置の使用方式。

55. 請求項30記載のプラズマ洗浄装置を使用して、マイクロエレクトロニクス成分の表面を準備することを特徴とするプラズマ洗浄装置の使用方式。

56. 請求項30記載のプラズマ洗浄装置を使用して、塗料、接着剤、そして電気メッキされた層からなる群より選択されたボンド被覆を施すために前記ワークピース表面を準備することを特徴とするプラズマ洗浄装置の使用方式。

## 【発明の詳細な説明】

大気圧でのグロー放電プラズマによる表面洗浄装置および洗浄方法  
発明の分野

本発明は、金属やプラスチックを含む表面を、従来の溶剤、酸性浴、あるいは洗浄剤よりも、より高い清潔水準において洗浄するための装置および方法に関する。特に、本発明は、大気圧で作用することができるグロー放電プラズマからの活性種を使用して表面を洗浄するための表面洗浄技術に関する。

## 発明の背景

プラズマ洗浄された表面が、より防錆的な電気メッキされた表面を有するための基板、電気メッキされた層のより強度な接着性、塗料の表面へのより強度な接着性、表面同士のより強度な接着結合性、そして表面殺菌を含む表面の清潔さが一つの要素となっている他のより多くの工業的応用を提供することが可能であることが見出されている。大気圧におけるプラズマ洗浄処理の作用によって、コストのかかる真空システムや、現在存在している低圧グロー放電に付随するバッチ処理や、工業的に使用されるプラズマ処理に対する必要性が失われる。

物理科学において、「プラズマ」という用語は部分的または全体的にイオン化された気体を意味しており、これはときどき「物質の第4の状態」とも呼ばれている。以下に記述される工業的プラズマは部分的にイオン化されたもので、イオン、電子、そして中性種から成る。この物質状態は高温、または強い直流(DC)、または無線周波(RF: radio frequency)電場によって作り出される。

高エネルギー密度の高周波プラズマは、星、核爆発、プラズマトーチ、そして電気アークによって代表される。中間エネルギー密度のグロー放電プラズマは印加されたDCまたはRF電場によって活性化された自由電子によって作り出され、中

性分子との散乱を引き起す。中性分子との散乱によってエネルギーが分子やイオンに移動し、(紫外線、可視光などの)光子、励起原子および分子、不安定なもの、個別原子、フリーラジカル、分子断片、モノマ、電子およびイオンなどの、さまざまな活性種(active species)が形成される。これらの活性種は、数または数十電子ボルトの(運動)エネルギーを有するか、または、その程度の励起エネ

ルギ状態にある。(1電子ボルトは、ほぼ11,600°ケルビン絶対温度に相当する。)これは、たとえば化学的洗浄処理に伴う化学的結合エネルギーよりもかなり高いものである。これらの活性種はその後、よりエネルギーの低い化学的洗浄処理によって到達することができる(こうして、表面により強く結合した、ごみの高い媒体を形成することができ(こうして、表面により強く結合した、ごみの単分子膜や汚染物をより効果的に取り除くことができる)。暗放電やコロナなどのような低電力の低周波プラズマは、さまざまな素材の表面処理に対して、低気圧および大気圧での使用が可能である。しかしながら、比較的に低エネルギー密度であることから、コロナ放電は、ただそれだけならば、素材の多くの表面特性をただ比較的ゆるやかに変化させるだけである。

一般的に、表面洗浄におけるコロナ放電の使用は、その電力密度が低いことから満足できるものではない。また、適当な平均電力密度の花糸放電の使用は、その効果が非一様性であることから満足できるものではない。アークまたはプラズマトーチの使用も満足いくものではない。その理由は、そのエネルギー密度が多量の処理素材を破壊させるのに十分に高いからである。

多くの応用において、グロー放電プラズマは重要な効果を産み出すのに十分な活性種を平均的に提供することができるが、処理表面を破壊させるほど十分に高い周波数を持たない。しかしながら、いままでのグロー放電プラズマは一般的に低圧力または不完全な真空環境(たとえば10トール以下等)において十分に生成されることには気が付くべきであろう。このことから、処理素材のバッチ処理や

購入およびメンテナンスが高価な真空システムの使用が必要となる。

本発明の本質的な特徴は、大気圧において表面をプラズマ洗浄することが可能になることである。これは、大気圧において、そして処理表面を破壊させることなく活性種の十分な周波数を提供する適当なプラズマ電力密度において、作用することが可能な一様なグロー放電を使用して好ましく達成される。大気圧において低い、適度な、そして高い電力密度のプラズマを生成させる技術は一般的に知られている。こうしたプラズマは、たとえば大気圧での一様なグロー放電プラズマ

反応器を使用して生成することが可能である。このグロー放電プラズマ反応器は、米国特許第5,387,842号、米国特許第5,403,453号、米国特許第5,414,324号、米国出願第08/068,739号(1993年5月28出願)、米国出願第08/254,264号(1994年6月6出願)に記載されている。これらの各々の内容は(その全体を)引用することにより本明細書の一部をなすものとする。

#### 発明の目的と概要

以上に説明したことから本発明の主な目的は、金属、プラスチック、紙、そして他の素材などの表面を、大気圧を含むさまざまな気圧において、一様グロー放電プラズマを使ってプラズマ洗浄するための装置および方法に提供することにある。

また本発明の目的は、溶剤、洗浄剤、酸性浴、攪拌または削摩を含む従来の洗浄処理でできより、標準的な水滴および接触角テストで測定されたときに、より高い清潔さを有するプラズマ洗浄された表面を提供することでもある。

また本発明の目的は、塗料、接着剤、フィルム、電気メッキ被覆などの接着性が大きく改善されたプラズマ洗浄された表面を提供することでもある。

また本発明の目的は、殺菌目的やマイクロエレクトロニクスなどの応用のために、プラズマ洗浄された表面を提供することでもある。

本発明によれば、定常かつ大気圧でのグロー放電プラズマは洗浄すべき表面上に生成される。マイクロウェーブ、RF、または低周波RFイオントラップング機構によって生成された、大気圧での一様なグロー放電プラズマを使用することが好ましい。表面洗浄を効果的にするために使用されるプラズマは、ほぼ1気圧(760 mmHg)あるいはそれ以下もしくはそれ以上の気圧における大気または他のガス内において生成することが可能である。このプラズマは、前記低周波イオントラップング機構、他のRFまたはマイクロウェーブ生成されたグロー放電プラズマ、あるいはコロナ放電(しかしコロナ放電の低電力密度は比較的長い露出時間が必要である)によって形成することが可能である。前記他のRFまたはマイクロウェーブ生成されたグロー放電プラズマに関しては、たとえば、R. J.

ヴィドマル(Vidmar, R. J.)氏のSRIプロジェクト8656(カリフォルニア州メンロパーク(Menlo Park, C.A.)にあるSRIインターナショナル(SRI International))の最終報告(1991年)である「プラズマクローク:空気の化学、広帯域吸収、およびプラズマ生成(Plasma Cloaking: Air Chemistry, Broad Absorption, and Plasma Generation)」と、装置化学レビュー(Rev. Sci. Instrum.)第60号(1989年)の249~252ページに記載されたY. ミツダ(Mituda)氏らの「新しいマイクロウェーブトーチの発達とそのダイアモンド合成への応用(Development of a New Microwave Plasma Torch and Its Application to Diamond Synthesis)」と、A. D. マクドナルド(MacDonald, A. D.)氏によるLCCN 66-22841(1966年)の「ガス内におけるマイクロウェーブ破壊(Microwave Breakdown in Gases)」に記載されている。

電気伝導体である表面に対して、洗浄すべきワークピース(workpiece)はプラズマ反応器のRF電極プレートの一つ、または、プラズマ反応器の電極プレートの間に挿入されるかのいずれかである。ワークピースは、宙づりにするか、プラズマ電位でバイアスするかのいずれかである。電気的絶縁体である表面に対して

は、洗浄すべきワークピースは、それを2つの平行プレートの間で生成されたプラズマ内に挿入することによってプラズマの活性種にさらす(露出させる)ことができる。

ワークピースが複雑な3次元の形状(たとえば自動車バンパ)を持てば、必要なプラズマは、(電気伝導性があるならば)一つの電極としてのワークピースと、それに対応する(第2の)電極としてのワークピースの鋳型(モールド)状イメージを使用して生成することができる。絶縁性のある3次元のワークピースと電気伝導性のある3次元のワークピースの両方に対して有用な代替的配置は、処理表面を、(たとえば、すでに言及した低周波イオントラップング機構を用いて)プラズマを生成するのに使用することができるストリップ電極を備えた表面を有する鋳型イメージと向かい合わせにすることである。この後者の実施形態において、定常かつ一様な大気圧でのグロー放電プラズマは、(ワークピース

と) 同じ輪郭を持つ鋸型の表面の上およびその上方に生成され、対向するワークピースに対してプラズマ浸漬および活性種を提供する。この同じ輪郭を有する鋸型は、その表面上に平行なストリップ電極を備えた絶縁体、または、鋸型イメージから絶縁され、互いに隔てておおよそ平行に置かれたストリップ電極を支持する電気伝導体にすることができる。

鋸型イメージとストリップ電極、または、鋸型イメージが絶縁体ならば代替となるストリップ電極は、無線周波(RF: radio frequency)電源の反対極に接続される。必要なプラズマを生成するため、RF電源の一つの端子に接続された一つ以上のストリップ電極が、一つ以上の隣接するストリップ電極とは相対的に、または、もう一方のRF端子に接続された電気伝導性のある鋸型イメージとは相対的に、加圧される。RF電源は鋸型イメージ表面上にグロー放電を引き起こすのに十分なほど高い電圧を有する。ストリップ電極の近傍における1センチ当たり約10キロボルトの局所電場は大気中においてプラズマを引き起こすには適当

である。

RF電源は、イオンをトラッピングする一般的なグロー放電機構に対して、比較的低周波にある。周波数は、電極間で生成されたプラズマ内において電磁力線に沿って生成されたイオンが、電磁力線に沿って振動の半サイクルの間にいずれかの電極にインパクトを与えただけの時間を有することがないほど十分に高いものとする。しかしながら、その周波数は、プラズマ電子がプラズマにトラップされることなく、振動の半サイクルの間に電極表面または鋸型イメージにインパクトを与えるだけの時間を有するほど、十分に低いものとする。通常、約100Hzから30kHzの周波数が適当であるが、電場や配置構成、他の要因に依存する。この機構によって、電子が電極に流れ込み、あるいは鋸型イメージ表面に蓄積して、プラズマの正イオンが形成される。こうして、イオンと電子の両方のトラップに通常付随する花糸放電ではなく、定常かつ一般的なグロー放電プラズマの形成が可能となる。

こうした説明に補われられることは本意ではないが、以下の記述は、大気におい

て一般的なグロー放電を生成してプラズマ洗浄を効果的にするための、プラズマ生成された活性種を取得するための上記技術が適用された際に、活性種が、実際に露出される表面を浄化する最も適当な物理的処理である。

大気圧において、素材表面は吸着された汚染物の数百にのぼる単分子膜によって覆われる。これらの単分子膜は、特に外側層において、ワークピースがさらされる環境からの大気または他のガスを含み、そして(または)特にワークピースに隣接する最下層において、炭化水素の機械潤滑油もしくは可塑性を含む。最外部の単分子膜はワークピースに非常に強く束縛されており、近似的に0.025電子ボルトの通常の熱エネルギー(室温相当)は一般的にそれらを剥がすには十分である。しかしながら、ワークピース表面に接近するにしたがって、吸着された単分子膜の束縛エネルギーが増大し、ワークピースの仕事関数エネルギーに近い値

(たとえば多くの物質では4.5電子ボルト)に到達する。

吸着された単分子膜の束縛エネルギーがこのように漸次的に変化するおかげで、最も外側の単分子膜を、洗浄剤、溶剤、酸性浴、あるいは他の化学的手段によって取り除くことが容易になる。しかしながら、このような化学的手段は最後のいくつかの膜、特に最も強く束縛された単分子膜を取り除くには十分とはいえない。このような残りの単分子膜は、金属の場合には機械潤滑油、ポリマやプラスチックの場合には可塑性であることが多い。こうした単分子膜のみが、表面自由エネルギー、水滴接触角、そして表面湿潤性に対して有害な影響を与える。通常、こうした単分子膜が存在した場合は、湿潤性や他の素材のワークピース表面への接着力が減少する結果となる。これにより、電気メッキされた表面層が剥離したり、塗料が剥離またははげたり、そして(または)表面への接着結合が失敗に終わることがありえる。

一般的に非常に困難ではあるが、通常の化学的手段によってこれら最後の数層が取り除かれることが実際に不可能ならば、その除去は、大気圧での一般的なグロー放電から得られる、よりエネルギーのある活性種を使用することによって可能となる。プラズマ内の電子の運動学的温度および(または)エネルギーと、そしてたとえば可視光および紫外線を生成するような励起状態のエネルギーとは数電子ボル

トのオーダにある。これは最下部単分子膜の束縛エネルギーに匹敵し、化学種および化学的洗浄方法に付随するエネルギーをおおきく凌ぐ。こうして、プラズマからの活性種を使用すれば、原理的には純粋に化学的処理よりも、表面上で吸着されたより多くの、かつより深い単分子膜を取り除くことが可能となり、前例のないほどの高い洗浄性が実現される。これは、塗料、電気メッキ層、そして接着剤などの接着性を大きく改善するとともに、殺菌目的およびマイクロエレクトロニクスへの応用にとって有用である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、平坦なワークピースを一つの電極として使用してそれを洗浄するための、平行な電極板の配置を示した略図である。

図1aは、本発明の他の実施形態における、ワークピースを洗浄するための平行な電極板の配置を示した略図である。

図2は、平坦かつ平行な電極板の間に宙づりに挿入された電気伝導性のあるワークピースを洗浄するための平行な電極板の配置を示した略図である。

図3aは、2つの平坦かつ平行な電極板の間に生成されたプラズマの中で、電気的絶縁体ワークピースを洗浄するための平行プレート反応器を示した略図である。

図3bは、2つの平坦かつ平行な電極板の間に生成されたプラズマの中で、電気的絶縁体ワークピースを洗浄するための、代替的な実施形態における平行プレート反応器を示した略図である。

図4は、第2の電極として鋸型イメージを使用して、3次元的な（湾曲した）電気伝導性のあるワークピースの表面近くでプラズマを生成するための反応器を示した略図である。

図5aおよび図5bは、プラズマを生成するための平行なストリップ電極を備えた、3次元的な（湾曲した）電気伝導性のあるワークピースと同じ輪郭を持つ鋸型イメージを使用して、そのワークピースの表面近くでプラズマを生成するための反応器を示した略図である。

図5cは、平行なストリップ電極を使用してプラズマを生成するための平行プ

レート反応器を示した略図である。

図5dは、プラズマ生成の際に平行なストリップ電極によって作り出された電気力線を表した略図である。

図6aおよび図6bは、従来の洗浄された金属表面とプラズマ洗浄された軟

鋼表面とで、その接触角と濡潤性を比較するための立面図である。

図7は囲い込まれたプラズマ洗浄システムの略図である。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、金属やプラスチックを含む表面を、従来の溶剤、酸性浴、あるいは洗浄剤でできるよりも、より高い清潔水準において洗浄するための装置および方法に関する。特に、本発明は、大気圧で作用することができるグロー放電プラズマを使用する表面洗浄技術に関する。

プラズマは、ほぼ1気圧における空気中または他のガス中において生成される。プラズマは必要に応じて大気圧よりも高い圧力、または低い圧力でも生成が可能である。空気以外のガスも、その中でグロー放電させる際に使用が可能である。こうしたガスは、一酸化二窒素、二酸化炭素、窒素、およびそれらの混合気体またはそれらと空気との混合気体とともに、ヘリウム、ネオンおよびアルゴンなどの希ガスを含むことができるが、これらには限定されない。必要に応じて、酸素を20%まで上記ガスと混合することができる。

本発明によれば、3次元的ワークピースにおける広範囲におよぶ表面がプラズマ洗浄可能である。このワークピースは金属、ポリマ、プラスチック、紙、または他の素材であってよく、そして1気圧またはその周りの圧力において作用することができるので、低気圧（真空内）プラズマ洗浄法などで必要とされるバッチ処理または高価な真空システムの使用が不要となる。

プラズマが大気中で生成されるときには、電極およびプラズマを露出させることができる。生成ガスにさらされること、またはそれ以外による、潜在的な環境的または職業的リスクを伴った適用においては、本発明によって取り扱われる装置およびワークピースを防壁で囲い込むことが可能である。たとえば、以下においてさらに十分に議論されるように、プレキシグラス（商標名）シートのような

な素材から作られた覆いを予め容易しておき、そこに装置およびワークピースを格納し、紫外線による危険を最小化するとともに、上記ワークピース上の露出領域から有害な副産物的ガスまたは活性種が漏れることを最小限に抑えることが可能となる。囲いには、もし使用されるならば、取り扱われるワークピースのための適当な入り口および出口を設けることができる。プラズマガスが周囲の大気以外である場合、この囲いは処理ガスを保持するとともに、取り巻きの媒質が処理領域から逃げ出すことを防ぐための付加的な機能の役割を果たす。

図1はワークピースをプラズマ洗浄するための、本発明によるプラズマ洗浄装置を示した図である。右端において、定常かつ一様な大気圧でのプラズマ2が一組の電極3、4との間で生成される。洗浄すべき電気伝導性のある表面（つまりワークピース）は一つの電極3の役割を果たし、（さまざまな適当な金属や電気伝導体のいずれから形成された）平行な表面4はその片割れとしての役割を果たす。以下においてより十分に議論されるように、表面4は平坦なワークピースの場合には平坦に、あるいは、湾曲的もしくは3次元的なワークピースの場合には同じ輪郭を有する鋳型イメージ、のいずれかであることができる。

必要に応じて、ワークピースは、外側表面上、あるいは内側表面（たとえば空涵管の内側）上のいずれかで生成されたプラズマであることができる。たとえば、図1aは、その一つがワークピース（電極3）となった、一組の電極3、4を有する装置1'を示した図である。この場合、ワークピースの内側表面が洗浄される。この最後に、絶縁体の支持台が片割れの電極とワークピースとの間隔をあけるのに使用される。

一組の電極3、4の少なくとも一つが絶縁され（たとえば、酸化物、またはガラス、火花が吹き付けられた酸化物、シリコンベースの塗料などの誘電体で被覆され）、アークするのを妨げることが好ましい。たとえば、図1aの片割れの電極4は絶縁のためのガラスプレートを有する。

電気伝導性のある表面3とそれと同じ輪郭を有する平行電極4は、各々、無線周波（RF）電源5の出力の正反対のフェーズに接続される。適当な整合回路網6は、当業者にはよく知られた技術を用いて、電極とそれに付随する電源とのイ

ンピーダンス負荷の整合を（効率的な電力転送を最大化するために）図るものである。

本発明の好ましい実施形態によれば、低周波数イオントラッピング機構を使用してプラズマを生成するには、RF電圧は、電極間に1センチ当たり約10キロボルトもの破壊電場、または大気に対してはそれ以上の破壊電場を生成することができただけ高いものでなければならぬ。RF電圧は、電子ではなく、プラズマイオンが電極間に捕捉されるだけの周波数も持たなくてはならない。これを実現するための一般的な周波数は約100Hzから約30kHzの間の領域にある。こうした方法によって、プラズマの正イオンが蓄積して、自由にプラズマ体積を離れることができ、電極表面の上で集積または再結合することができず、電子と、二極性の準中性性が作り出される。電子が半サイクルの間に電極間に捕捉される場合にも、望ましくない花糸放電が結果として発生する。イオンのみが捕捉される場合は、これによって定常かつ準中性的、一様なグロー放電プラズマがワークピース上のRF電極間に形成される。

図2は、ワークピースを洗浄するプラズマのための、本発明による装置10についての他の実施形態を示した図である。装置10は実質的には図1の装置1に対応している。しかしながら、この場合、組になった平行な（または同じ輪郭を持った）金属電極11、12が使用され、すでに言及されたようにプラズマが生成される。ワークピース13は2つの電極11、12の間に発達したプラズマ体積14内に位置する。こうした場合、ある所定の応用にとって適当になるように、ワークピース13は、（15において）電氣的にアースされるか、または（16において）バイアスが印加されるかのいずれかである。ワークピース13はも

はや動作電極の一つとしての役割を果たさないので、図3aに適当に図示されているように、装置10は、正反対の電極11、12の間に適当に配置された電気的絶縁体ワークピースをプラズマ洗浄するのにも使用することが可能である。図3bに示されているように、電極11、12との間にアースされた中間スクリーンを配置し、プラズマを含むための2つの分離した領域（これは必要に応じて、2



つの分離したワークピース、または同一のワークピースの両面を洗浄するのを使用することができる)を作り出すことも可能である。どちらの場合においても、洗浄の際に電極間のワークピースを支持するための適当な手段が提供される。さまざまな、薄い金属板、織物、そしてフィルムが(サポートとして)こうした目的の為に使用され、(ワークピースを支持するために)選択されたサポートは、(ワークピースを処理するための)生成されたプラズマを替えることを回避することができるよう、隣接する電極の表面に十分に密接した状態に維持される。

図4は、本発明による、湾曲した、または3次元的なワークピースをプラズマ洗浄するための装置20についての他の実施形態を示した図である。装置全体は、ワークピースの輪郭に沿った形状になっている電極を除いては、実質的にすでに記述された装置に対応している。この最後に、ワークピース21は電極の一つとして有利に作用する。図示されているように、片割れの電極22には、ワークピースの輪郭に沿った輪郭が与えられている。この形態において、すでに言及したように、電極21、22はそれぞれ無線周波(RF)電源の出力の正反対のフェーズに接続される。

図5aと図5bにおいてさらに示されているように、プラズマ洗浄装置20'(これは他の点では図4の装置20に類似している)の片割れの電極22'は、ワークピースの鋳型イメージとして都合よく与えられ、洗浄されるワークピースの輪郭に沿う。この配置において、ワークピース21(たとえば、湾曲した、または3次元的なワークピース)は再び電極の一つとして作用し、対応した形状に

ある片割れの電極22'とかみ合わされる。片割れの電極22'は絶縁された表面23として与えられ、その上には、互いに離れ、かつ平行となった複数のストリップ電極が配列する。この物理的配置には2つの異なったバリエーションが可能であり、その各々は電気接続の方式に特色がある。図5aに示されているような一つの方法において、絶縁された金属表面23はRF電源の一つのフェーズに接続され、ストリップ電極24のすべてはRF電源の他方のフェーズに並列に接続される。この配置によって、電気力線がストリップ電極24と(それらの間にある絶縁層の下)の金属表面23との間でアーチを描く、準静電的な双極的の形状が形成

される。一方、図5bに示されたような第2の方式において、(電気伝導性のまたは電気絶縁性の)絶縁された表面23'は吊りになっている(開放されている)か、またはアースされているかのいずれかである。また平行なストリップ電極24は互い違いにRF電源の正反対のフェーズに接続されている。この配置により、電気力線が隣り合った平行なストリップ電極24の間でアーチを描く、電氣的に安定した双極的な静電的形状が形成される。図5cはストリップ電極24の、平坦プレートとして形成された基板への類似適用を示した図である。ストリップ電極24は、平坦な電極板上にプラズマを生成するために、異った配置で電源5に接続される。

図5aおよび図5bの実施形態において、RF電圧は、鋳型イメージの表面上に、プラズマを生成するのに十分な電場を生成することができるほど十分に高く設定される。これは図5cの平坦プレートの実施形態に同様に適用される。大気中においては、1センチ当たり約10キロボルトの電場レベルは、このことに對して十分である。低周波イオントラッピング機構に對して、RF周波数は比較的長く、約100Hzから約30kHzの間である。図5dを参照すると、その周波数は、RF振動の半サイクルの間に、イオンが電極間の電気力線上に捕捉されるほど低いものであるべきである。しかし、同様に電子を捕捉するほど高いものであるべきではない(このとき、同型のプラズマの代りに花糸放電が形成される)。

本発明による鋳型イメージを使用することは、より単純な平坦なワークピースのみならず、2、3次元的な湾曲を有する複雑なワークピースを洗浄するには有益である。プラズマ洗浄用の鋳型イメージは、絶縁体または電気伝導体のいずれにしても、複雑な3次元的ワークピースを洗浄する際に使用することができる。

本発明によるプラズマ洗浄処理は、ほぼ1気圧(たとえば10 Torr (torr) から15,000 Torr (20バール(barr))までの範囲)の大気または他のガスの中で、定常かつ一様なグロー放電プラズマを、以上に記述した手段またはそれと均等な手段で生成するステップと、ワークピース表面を適当な時間の間、プラズマの活性種に露出させる(直接的に当たるようにする)ステップとを含む

。こうして、炭化水素、油、酸化物、病原性微生物、強く結合した単分子膜、また酸素と反応するなにかの物質（あるいは他の活性種）などの汚染物質を、金属、プラスチック、ポリマ、薄い金属板や薄いフィルム、紙などを含む多数の素材から、洗浄、殺菌、そして接合の目的において、取り除くことができる。

2、3程度の露出時間であれば一般的に十分である。こうした露出の結果、金属の、特性的な（定着水滴試験（Sessile Water Drop Test）により測定された）成長性の蒸留水接触角が（図6bに示されたように）約 $90^{\circ}$ から $10^{\circ}$ 未満まで改善されることが見出された。水滴の接触直径は同様に約3mmから約10mmにまで、あるいはそれ以上にまで改善される。こうして接触が低下することによって、金属表面からそれに結合した単分子膜を取り除くことが期待どうりの結果となり、表面を前例のないほど清潔にすることができる。また、すぐれた殺菌性や、塗料、電気メッキ層、接着剤、そして他の被覆形態のすぐれた結合性を実現される。

ワークピースの露出時間はプラズマ密度（電力密度）の変動に関係しており、

それを変化させることによって調整される。たとえば、ある与えられた洗浄効果（水滴接触角）は、（1ミリワット/立方センチ程度の）低電力密度プラズマをより長い時間（7分から10分）適用することによって、あるいは、（100ミリワット/立方センチ程度の）より高い電力密度プラズマをより短い時間（数秒間）適用することによって実現することができる。こうしたことは表面の初期における清潔さにも依存する。つまり、より汚い表面を洗浄するには、それほど汚くないものと比較して、いくぶん長い時間が必要である。実際、印加電圧はプラズマ電力密度よりもそれほど決定的ではない。通常の電場は一般的に1から12キロボルト/センチ（kV/cm）（たとえば、ヘリウムのようなガスに対しては2、5キロボルト/センチ、空気のような気体に対しては8、5キロボルト/センチ）の範囲にある。

好ましい処理ガスは空気（大気）である。その理由はコストがかからず、炭化水素の機械油から成る吸着された単分子膜（多くの種類の表面被覆、接着、そして結合を阻害する、金属に共通する汚染物質）を取り除くための酸化活性種を提

供することができるからである。必要に応じて、なにか気化するものも同様に使用することができる。酸素、酸素の混合気体、または酸素分子などを含んだ気体は多くの場合、最も効果的である。しかしながら、吸着された単分子膜が他の種類の活性種を必要とする物質を含むとき、他の処理ガスが適当である。たとえば、存在する単分子膜を取り除くのに還元空気が必要ならば、水素または他の還元ガスを使用することができる。一方、化学的な活性が無いほうが利便的ならば、ヘリウムまたは他の希ガスが使用される。

図7は、大気中の空気以外の気体から得られた活性種を使用して、ワークピース26を洗浄するための本発明によるプラズマ洗浄装置25の実施の形態を示した図である。装置25は実質的には図2の装置10に相当する。しかしながら、この場合、電極11、12を含む領域は、作業空気（つまり、特定の応用のために

に選択されたガス）を閉じ込めるための適当な囲い27で囲まれている。囲い27はプレキシシート（商標名）またはガラスなどの他の均等素材によって有効に形成される。これらはどちらも、置くことができるという透明性とともに、空気を閉じ込め、（プラズマの）紫外線放射を吸収できる能力については満足できる。必要に応じて、金属製の囲いも使用することができる。入り口28が作業ガスを受け入れるために提供され、対応する出口29は処理ガスを（その他、既知の方法で）放出するために提供される。作業ガスが、減少圧力または増大圧力のいずれかにおける空気であるときにも、囲い27は使用可能である。

（実施例）

以下の記述は、大気圧での一般的なグロー放電プラズマ洗浄の一例を説明するものである。また、これは本発明を説明するためのものであって、本発明の範囲をなんら限定するために与えられるものではない。

本発明によるプラズマ洗浄処理が大気圧の空气中において実行された。平坦な金属サンプルが（平坦かつ平行な形態において）RF電極（つまり図1の装置）の一つとして使用された。サンプルは $6 \times 8$ センチ四方、厚さ15ミリ、工業界で広く使用されている鉄を含む軟鋼であった。これらのサンプルは2つの状態にあった。「受け取ったままの」状態において、サンプルは洗浄されておらず、ま

たは、製作工場で最終研磨の処理が施されていた。「洗浄された」状態において、サンプルは最初に適当な洗浄剤で洗浄され、その後、酸性浴の中で洗浄されていた。サンプル集合は両方とも、水滴試験において接触角が $70^{\circ}$ から $90^{\circ}$ であった。

サンプル集合は両方とも、その後、熱水、従来からのキッチン洗剤、そしてきめ細かなスチールウールによるこすり取りなどを含んだ、標準的な皿洗い処理が施された。こうした処理の後、サンプルの接触角および湿潤性は実質的には変化

しなかった。水滴接触角は $70^{\circ}$ から $90^{\circ}$ の間のままであり、ぬれたときの水滴の接触直径は約3ミリであった。水滴がこれらのサンプル表面から蒸発したときは、表面は非酸化状態にあり、滑かで光沢もあり、そしていかにも磨かれたスチールのようなようであった。

サンプル集合は両方とも、その後、大気中において、3から6分間もの間、大気圧での一般的なグロー放電プラズマにさらされた。こうした露出によって、水滴接触角は未処理の $70^{\circ}$ から $90^{\circ}$ の間から $10^{\circ}$ 未満にまで低下した。露出時間とともにこれは変動するが、空気プラズマへの露出の3分間は接触角を大きく減少させるには十分であり、それゆえ、(サンプルへの結合を弱めることのある) 吸着された単分子膜 (おそらく炭化水素) を大きく除去することができた。

同様な条件の下での試験が、アルミニウム、ステンレススチール、プラスチック、そしてプラスチックフィルムなどを含んださまざまな素材により試され、そして30から60秒ほどの露出時間で同様な結果が得られた。こうした試験サンプルにおいて、小さな水滴接触角と湿潤性が、3カ月以上の間、何の質低下の兆候も見られないまま維持された。

本発明の特徴を説明するためにここに記述および説明された部品の、詳細、素材および構成に関するさまざまな改変は、当業者にとつて、以下の請求の範囲に記述される本発明の原理および範囲内において可能である。たとえば、本発明を改良して、新聞用紙を素早く乾燥させ (かつ固定し)、その後の使用における汚れを回避することも可能である。

(24)

特表平11-507990

【図1】

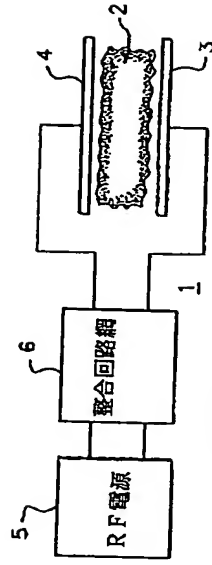


FIG. 1

【図2】

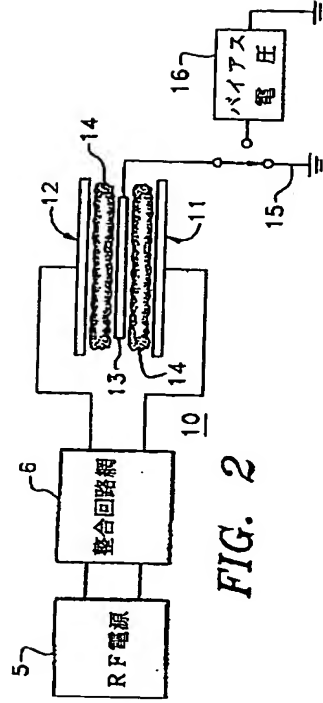


FIG. 2

【図3】

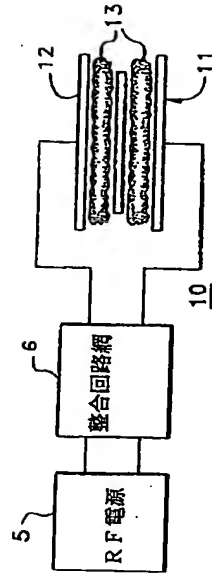


FIG. 3a

(26)

【図1】

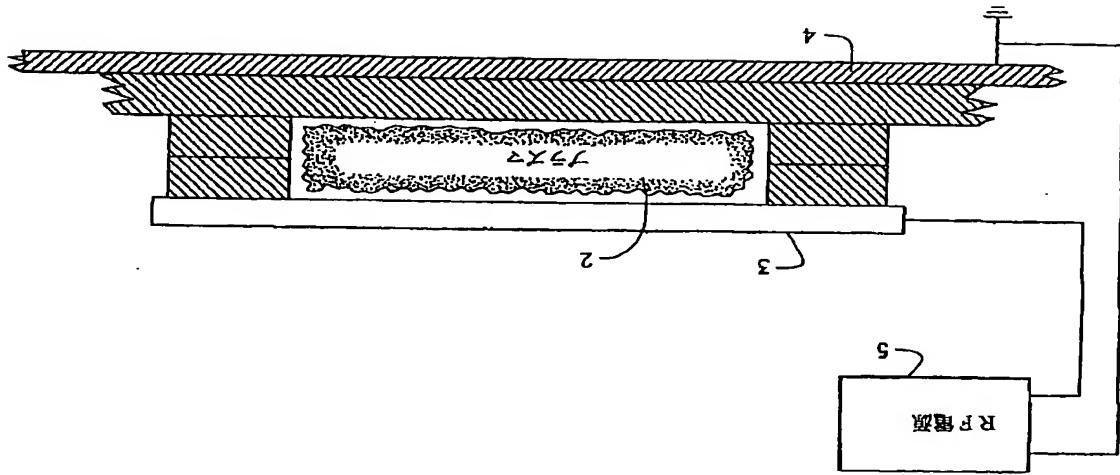


FIG. 1a

(25)

【図4】

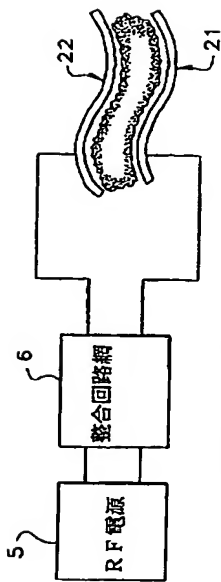


FIG. 4

【図3】

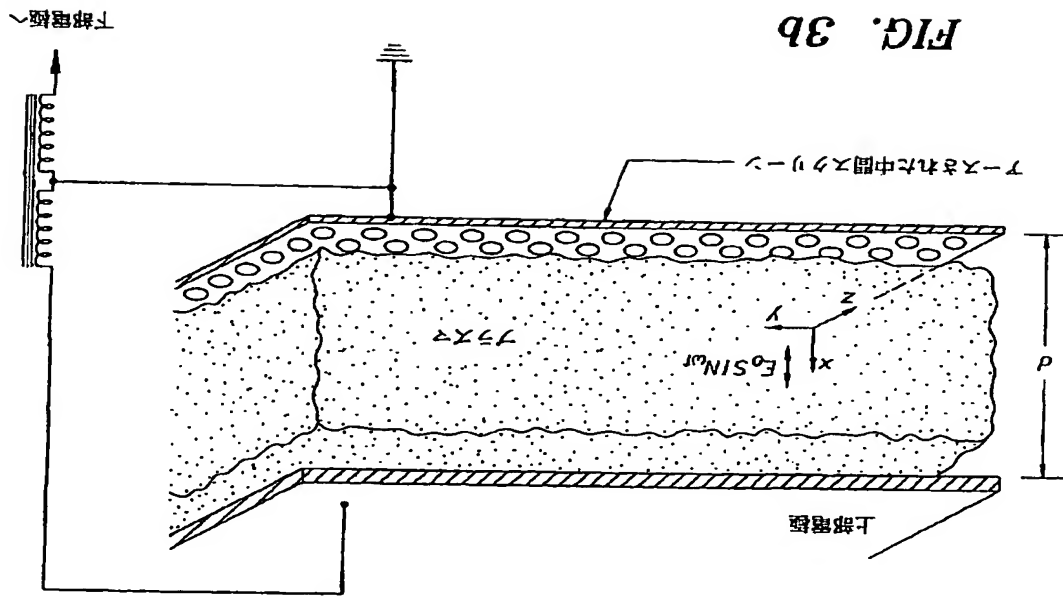


FIG. 3b

【図5】

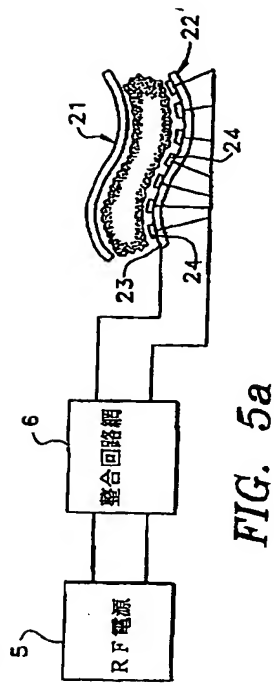


FIG. 5a

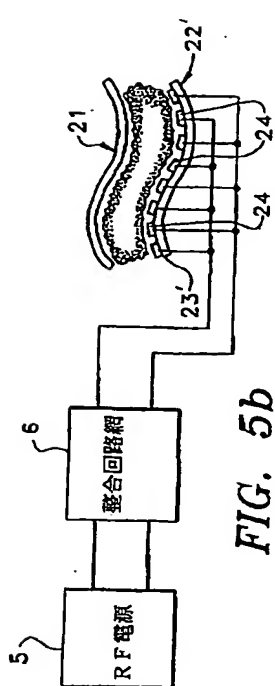


FIG. 5b

【図7】

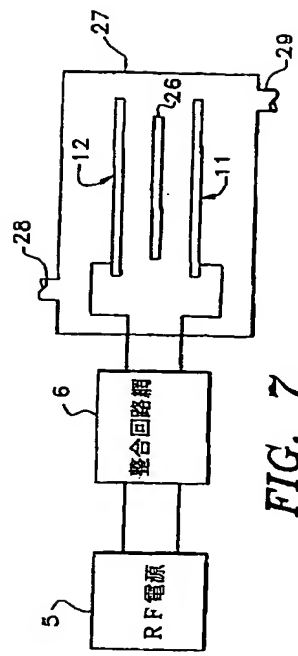
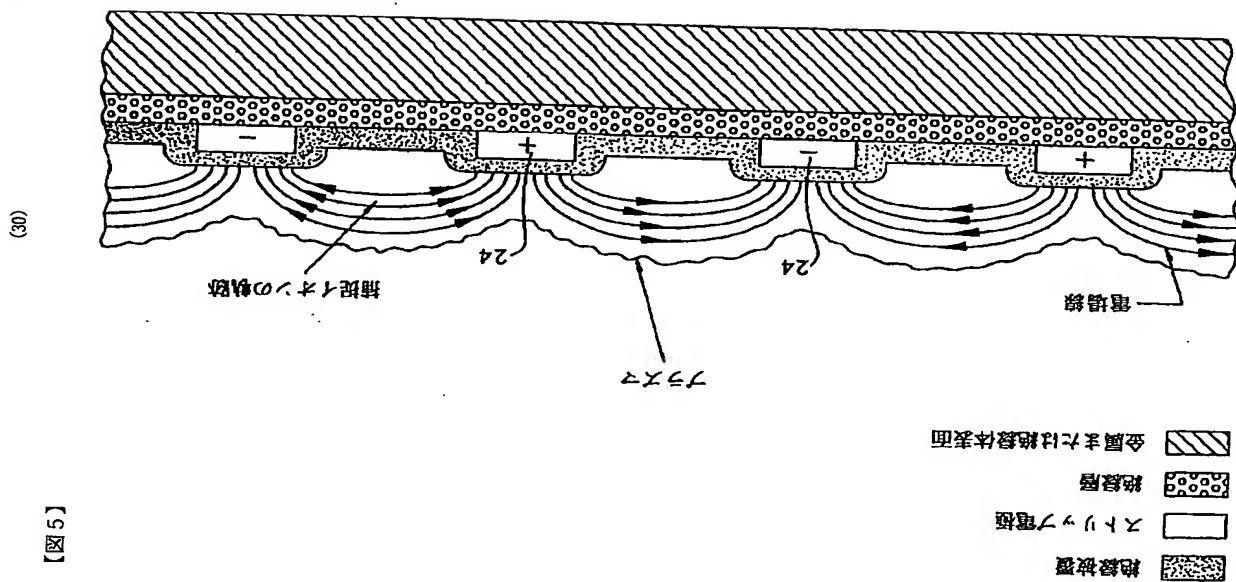


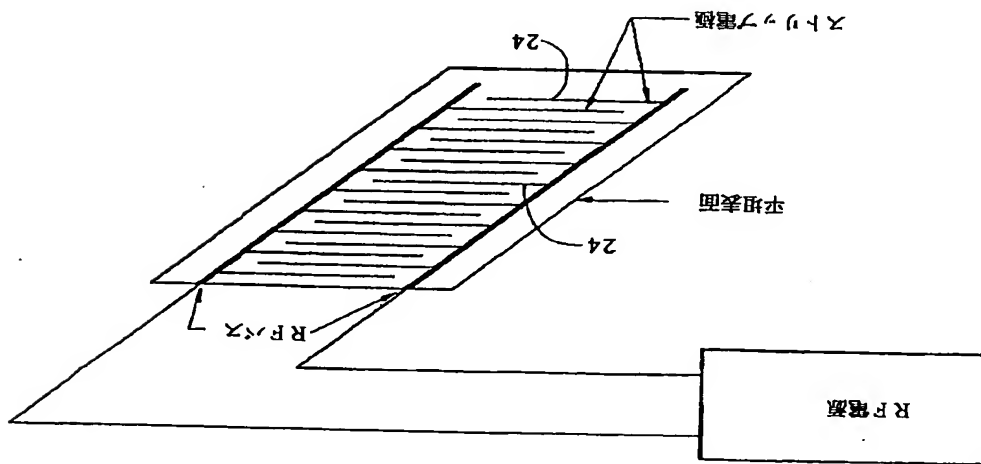
FIG. 7

FIG. 5d



【図5】

FIG. 5c



【図5】

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US96/08136	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC6) : Please See Extra Sheet. US CL : 156/345, 643.1; 216/67, 7; 134/1 According to International Patent Classification (IPC) or to both original classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 156/345, 643.1; 216/67, 7; 134/1	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
Y	US, A, 5,414,324 (ROTH ET AL) 09 May 1995, see entire document.
Y,E	US, A, 5,531,862 (OTSUBO ET AL) 02 July 1996, Column 3, lines 38-52, Column 5, lines 14-31, Column 6, lines 18-20, Column 7, lines 30-33.
Y	US, A, 4,804,431 (RIBNER) 14 February 1989, Column 1, lines 44-47.
Y	US, A, 5,162,693 (SONOBE ET AL) 10 November 1992, see entire document.
Relevance to claim No. 1-2, 4-7, 9-10, 17, 29, 30, 32, 35, 47-49, 51 1, 12-13, 26, 30, 53-54 3, 18-21, 27-28, 38-41, 50, 55 8, 23, 30, 36-37, 43	
Further documents are based in the combination of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family entries.	
Special comments of kind documents: "X" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "Y" earlier documents published on or after the international filing date of the invention which are not considered to be of particular relevance because they do not disclose any feature of the invention which is not disclosed in the prior art "E" documents published on or after the international filing date of the invention which are not considered to be of particular relevance because they do not disclose any feature of the invention which is not disclosed in the prior art "O" documents published on or after the international filing date of the invention which are not considered to be of particular relevance because they do not disclose any feature of the invention which is not disclosed in the prior art "P" documents published on or after the international filing date of the invention which are not considered to be of particular relevance because they do not disclose any feature of the invention which is not disclosed in the prior art	
Date of the actual completion of the international search	
29 JULY 1996	
Date of mailing of the international search report	
27 AUG 1996	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Washington, D.C. 20531	
Authorized officer SHARADAN CAROLLOTTI	
Telephone No. (703) 305-5230	
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*	

FIG. 6b

源潤的  
小接触角  
親水性あり

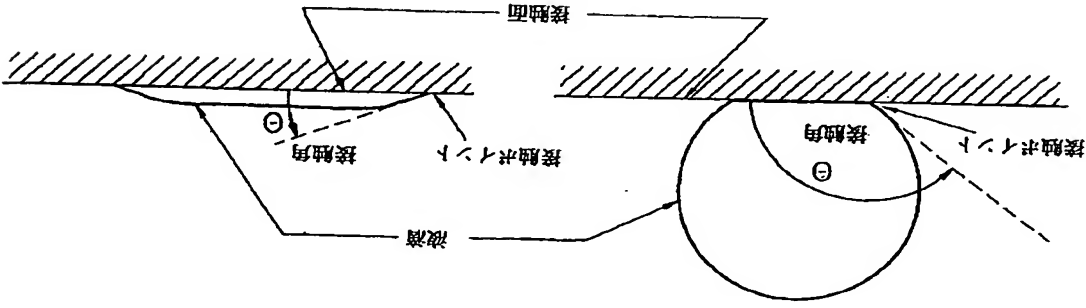
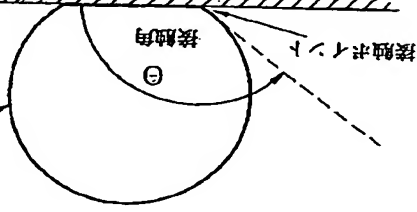


FIG. 6a

非潤的  
大接触角  
親水性あり



(33)

特表平 11-507990

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/08436

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, A, 4,465,547 (BELKE, JR. ET AL) 14 August, 1984, Column 1, lines 65-68, Column 4, lines 16-20.	11, 14-15, 29, 52, 56
Y	US, A, 5,272,417 (OHMI) 21 December, 1993, Column 17, lines 40-43.	22, 31, 42
Y	US, A, 5,403,433 (ROTH ET AL) 04 April 1995, see entire document.	16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) July 1992\*

(34)

特表平 11-507990

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US96/08436A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
IPC (6):

B44C 1/22; C03C 15/00; 23/06; H01L 21/306; C23F 1/00; C23F 1/02; B08B 3/12; 6/00, 7/00, 7/02

Form PCT/ISA/210 (extra sheet) July 1992\*



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**